PCT

世界知的所有権機関国 際 事 務 局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01J 1/28, 9/04, 29/04

A1 (11) 国際公開番号

WO99/59178

(43) 国際公開日

1999年11月18日(18.11.99)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/02461

(22) 国際出願日

1999年5月13日(13.05.99)

(30) 優先権データ

特願平10/132166

1998年5月14日(14.05.98)

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)

三菱電機株式会社

(MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]

〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

斉藤 清(SAITOH, Kiyoshi)[JP/JP]

鈴木 虽(SUZUKI, Ryo)[JP/JP]

山口 博(YAMAGUCHI, Hiroshi)[JP/JP]

新庄 孝(SHINJO, Takashi)[JP/JP]

寺本浩行(TERAMOTO, Hiroyuki)[JP/JP]

大平卓也(OHIRA, Takuya)[JP/JP]

〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

三菱電機株式会社内 Tokyo, (JP)

(74) 代理人

弁理士 宮田金雄,外(MIYATA, Kanco et al.)

〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

三菱電機株式会社内 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

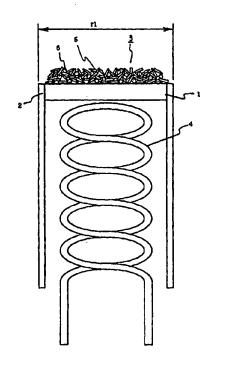
国際調査報告警

(54)Title: CATHODE-RAY TUBE HAVING OXIDE CATHODE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 酸化物カソードを備えた陰極線管およびその製造方法

(57) Abstract

A cathode-ray tube having a high resolution achieved without lowering the electron emission characteristics. A printing paste containing a mixture, in combination, of first particles of needle-like shape and second particles of lump shape both of a carbonate of an alkaline earth metal is used to serve as an electron emitting material. The paste is applied to a metallic base by screen-printing and dried. The resultant base is assembled as an oxide cathode in a cathode-ray tube. To turn the carbonate into an oxide, the tube is evacuated and the cathode is heated. Thus, the surface of the cathode is planarized.



電子放射特性を低下させることなく、解像度の高い陰極線管を得ることを目的とする。

電子放射物質となるアルカリ土類金属の炭酸塩として、針形状の第1群の粒子と、塊状形状の第2群の粒子との混合物を組合せて含む印刷用ベーストを、金属基体上にスクリーン印刷により被着させ、それを乾燥させ、酸化物カソードを陰極線管に組み込んだ後、炭酸塩を電子放射物質である酸化物にするための真空に引きながら加熱することによってカソード表面の平坦化を図った。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報) DEEFFFGGGGGGGGGHHILLIJKKKK ドエスフフガ英ググガガギギギクハイアイイアイ日ケキ北韓 ドエスフフガ英ググガガギギギクハイアイイアイ日ケキ北韓 ドエスフフガ英ググガガギギギクハイアイイアイ日ケキ北韓 ドエスフフガ英ググガガギギギクハイアイ・アイアイタ本ニル朝国 ・ニトインンン ナジナビアアシアガドラスリアギ鮮 ・アーシンル ン タ ・アーシンル ン タ ・アーシンル ン タ ・アーシンル ン タ アラブ首長国連邦 アルバニア アルメニア オーストリア オーストリリア オーストラリア ボルバインベルツェゴビナ バルバドス ベルギー ロシア スーダン スウェーデン シンガポール スロヴェニア KLLIKRSTUVACDGK AL AM AT AU SSSSIKLNZD スロヴェニティンエラリンエティン・エティン・エティン・スロヴァ・ルンティーゴースワンドー AZ BA BB B E B F B G TTTTTTTUUUVYUAW モアコ モルドヴァ マダガスカル マケドニア旧ユーゴスラヴィア B J B R B Y MK マケドニア ML マケドニア ML サカリニア MN モンゴリクニア MW マラウンーグ MY マランコル NEニオラル・ングウ・ンド NL オラル・ンド NL オラル・フザル NL オラル・フザル NL ボルトマ コス・リットイス・バス・ディン・ドインマーク DE

WO 99/59178 PCT/JP99/02461

1 明 細 書

酸化物カソードを備えた陰極線管およびその製造方法

5 技術分野

この発明は、酸化物カソードを備えた陰極線管およびその製造方法に 関し、特にカソードにおける電子放射物質層およびその製造方法に特徴 を有するものである。

10 背景技術

15

20

第14図は、例えば特開平8-77914号公報に示された従来の酸化物カソードの断面を模式的に示した図である。図において、101はニッケルを主成分とし、例えばシリコンおよびマグネシウムの還元剤を含む金属基体である。金属基体101は、長い空洞の円筒形のスリーブ102の底面をなし、円盤状である。103は金属基体101上に被着された例えば、バリウム、ストロンチウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物の針状粒105を主構成物とする電子放射物質層である。104はスリーブ102内に設けられた電子放射物質から熱電子を放出させるために加熱するフィラメントである。この酸化物カソードは真空に保たれた陰極線管(図示せず)内に設けられている。なお、第14図において、電子放射物質層103の寸法(直径と厚さ)に対して、針状粒105の寸法を約10倍に拡大して示しており、このため、針状粒105のうち、金属基体101に接しているものを除いて、表面から全厚さの約1/10を示している。

25 この陰極線管の酸化物カソード部分の製造工程は次の通りである。 まず、アルカリ土類金属炭酸塩の粒子を有機溶媒に分散させスプレー に適した適当な粘度の分散液(ペースト)とする。これをスプレーで金属基体101に吹き付けて乾燥させる工程を何回か繰り返して、所定の厚さ、例えば40μmから100μmとする。この酸化物カソードを陰極線管内に設置し、陰極線管内を真空に引きながら、外部から、あるいはフィラメント104などで加熱し、まず、600℃程度までで有機溶媒などを分解・蒸発させ、さらに900℃から1000℃程度まで加熱することによって、炭酸塩を分解して酸化物とし、電子を放出する電子放射物質層103とする。

このような電子放射物質になるアルカリ土類金属炭酸塩の粒子は通常 針状(棒状)で第15図にその1つを拡大して示す。第15図に示すよ 10 うに、アルカリ土類炭酸塩の粒子105の最も長い寸法を長さLµmと し、その長さ方向に鉛直の断面で最も長い寸法の軸を直径Dµmと定義 し、以後球に近い形状の粒子にも同様の定義を適用する。通常、この炭 酸塩粒子として、平均の長さLが4から15μm程度、平均の直径Dが 0.4から15μm程度のものを使用し、分解工程後の酸化物もわずか 15 に縮むが、ほぼこの形状を保つ。この粒子形状と寸法、およびスプレー による塗布によって適当な空隙を作り、高い電子放射と長寿命が達成さ れている。前記の特開平8-77914号公報にはこれに対して、炭酸 塩の粒子の一部を、球状あるいは樹枝状の粒子とすることによって、電 子放射物質層の厚さの変化を減少させ、長寿命化を図るための技術が開 20 示されている。また、特開昭59-191226号公報には炭酸塩のベ ーストを印刷によって被着することが示されている。

上記のようなスプレーを用いた製造方法は、第14図に示すように電子放射物質層表面の凹凸が大きくなり、このため、電子ビームがこの凹 凸に従った不規則な分布となる。これは、たとえば、電子放射物質層表面に加わる電界が大きくない場合、凸の先端に電界が集中し、その部分

10

15

の電子放射が凹の部分より大きくなることによる。電子ビームの分布は ガウス分布が良いとされ、不規則な分布になった場合には、シャドーマ スクのビッチと干渉して、モアレが出やすいという問題点がある。

また、電子放射層表面の凹凸が大きい場合、電子の出射する方向が広がりやすく、このため、どうしてもビームが広がりやすく、解像度が低くなるという問題点があった。一方、電子放射物質層表面の凹凸を小さくするために、電子放射物質層となるアルカリ土類金属炭酸塩を含むペーストを印刷によって、金属基体に塗布する方法も考えられる。しかし、この方法では、第14図に示すように電子放射物質層に適当な空隙ができず、スプレー法を用いた製造方法に比較し、電子放射量が少ないという問題点があった。

この発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、電子放射物質層の表面の凹凸を小さくし、かつ、適当な空隙を作るような製造方法を提供すことによって、モアレが少ない、また、解像度が高い陰極線管を得るものである。主として、電子放射物質層を形状の異なる2つの粒子群で構成し、その形状と割合を特定した製造方法を採用することで、高性能な陰極線管を得るものである。

発明の開示

20 この発明の第1の陰極線管の酸化物カソードは、ニッケルを主成分とする金属基体上に、アルカリ土類金属酸化物を含んだ電子放射物質層を備え、前記アルカリ土類金属酸化物は形状が針状である第1群の粒子と、該第1群の粒子と異なり塊状形状を有する第2群の粒子との混合物から構成され、前記第2群の粒子の平均長さは、第1群の粒子の平均長さの60%以下であり、かつ第2群の粒子の平均直径は第1群の粒子の平均直径の15倍以上であって、さらに前記電子放射物質層を構成するアル

20

25

カリ土類金属酸化物中の第1群の粒子の比率がアルカリ土類金属酸化物の原子数比で50%から95%であることを特徴とするものである。

この発明の第2の陰極線管の酸化物カソードは、第1の陰極線管の酸化物カソードにおいて、第2群の粒子が、平均直径が7μm以下の球形状の粒子であることを規定するものである。

この発明の第3の陰極線管の酸化物カソードは、第1または第2の陰極線管の酸化物カソードにおいて、第2群の粒子は、少なくともバリウムとストロンチウムの酸化物からなり、該第2群の粒子の総バリウム量は、第2群の粒子の総アルカリ土類金属量に対して、原子比が30%以下であることを規定するものである。

この発明の第4の陰極線管の酸化物カソードは、第1乃至第3の陰極 線管の酸化物カソードにおいて、金属基体の電子放射物質層が形成され る面の形状がr1(mm)の直径を有する略円形であって、前記電子放 射物質層の平面形状がr2(mm)の直径を有する略円形であって、

 $r2 \le r1 - 0.1$

を満足することを規定するものである。

この発明の第5の陰極線管の酸化物カソードは、第1乃至第4の陰極 線管の酸化物カソードにおいて、金属基体と電子放射物質層との間に、 タングステンまたはモリブデンを主成分とする層をさらに備えたもので ある。

この発明の第1の陰極線管の製造方法は、酸化物カソードの構体をな すニッケルを主成分とする金属基体上に、電子放射物質となるアルカリ 土類金属の炭酸塩の粒子を含む印刷用ペーストを、印刷により被着させ る工程、前記工程で被着された印刷用ペーストを前記金属基体上に固定 させる乾燥工程、および酸化物カソードを陰極線管に組み込んだ後、前 記アルカリ土類金属の炭酸塩を電子放射物質である酸化物にするための

15

25

真空に引きながら加熱する工程を含み、かつ、前記印刷用ベースト中のアルカリ土類金属の炭酸塩として、形状が針状である第1群の粒子と、該第1群の粒子と異なり塊状形状を有する第2群の粒子との混合物を含むものを用い、該第2群の粒子の平均長さは、第1群の粒子の平均長さの60%以下であり、かつ、第2群の粒子の平均直径は第1群の粒子の平均直径の15倍以上であって、さらに前記電子放射物質層を構成するアルカリ土類金属酸化物中の第1群の粒子の比率がアルカリ土類金属酸化物の原子数比で50%から95%であることを特徴とするものである。

この発明の第2の陰極線管の製造方法は、酸化物カソードの構体をなすニッケルを主成分とする金属基体上に、電子放射物質となるアルカリ土類金属の炭酸塩の粒子と、平均の直径が1μmから20μmの空孔材粒子とを含む印刷用ペーストを、印刷により被着させる工程、前記工程で被着された印刷用ペーストを前記金属基体上に固定させる乾燥工程、および酸化物カソードを陰極線管に組み込んだ後、前記アルカリ土類金属の炭酸塩を電子放射物質である酸化物にするために真空に引きながら加熱し、該加熱時に前記空孔材粒子を除去する工程を備えたものである。

この発明の第3の陰極線管の製造方法は、第2の陰極線管の製造方法 において、空孔材粒子のアルカリ土類金属の炭酸塩に対する体積比を 5%乃至30%としたことを規定するものである。

20 この発明の第4の陰極線管の製造方法は、第3の陰極線管の製造方法 において、空孔材粒子をアクリル系樹脂粉末としたことを規定するもの である。

この発明の第5の陰極線管の製造方法は、第2の陰極線管の製造方法 において、印刷用ペースト中のアルカリ土類金属の炭酸塩として、形状 が針状である第1群の粒子と、該第1群の粒子と異なり塊状形状を有す る第2群の粒子との混合物を含むものを用い、該第2群の粒子の平均長

さは、第1群の粒子の平均長さの60%以下であり、かつ、第2群の粒子の平均直径は第1群の粒子の平均直径の15倍以上であって、さらに電子放射物質層を構成するアルカリ土類金属酸化物中の第1群の粒子の比率がアルカリ土類金属酸化物の原子数比で50%から95%であることを規定するものである。

この発明の第6の陰極線管の製造方法は、第1乃至第5の陰極線管の 製造方法において、印刷ペーストを印刷により被着させる工程を、スク リーン印刷により行うことを規定するものである。

この発明の第7の陰極線管の製造方法は、第6の陰極線管の製造方法 10 において、印刷用ペーストは、ニトロセルロース溶液とエチルセルロース溶液の少なくとも一方と、テレビネオールと、分散剤とを含み、かつ、その粘度が2000cP~10000cPであり、さらに、印刷用ペースト塗布時に用いるメッシュとして120番~500番のものを用い、乾燥工程後の印刷用ペーストの被着厚さを、40μm~150μmとな 15 るように塗布したものである。

この発明の第8の陰極線管の製造方法は、第6または第7の陰極線管の製造方法において、金属基体の電子放射物質層が形成される面の形状がr1 (mm)の直径を有する略円形であって、スクリーン印刷のマスクの開口部の形状がr2 (mm)の直径を有する略円形であって、

 $r \ 2 \le r \ 1 - 0.1$

を満足することを規定するものである。

この発明の第9の陰極線管の製造方法は、第1乃至第8の陰極線管の 製造方法において、金属基体の電子放射物質層を形成する面を凹状とす ることを規定するものである。

25 この発明の第10の陰極線管の製造方法は、第1乃至第9の陰極線管の製造方法において、乾燥工程後の印刷ペーストの外形状、あるいは電

WO 99/59178 PCT/JP99/02461

7

子放射物質層の外形状を、電子を取り出す方向'に向かって少なくとも電子を取り出す部分を凸状にすることを規定するものである。

この発明の第11の陰極線管の製造方法は、第10の陰極線管の製造 方法において、金属基体の電子放射物質層を形成する面を凸状にするこ とを規定するものである。

図面の簡単な説明

5

10

15

20

25

第1図はこの発明の実施例1を示す酸化物カソードの部分の拡大断面 図であり、第2図はこの発明の実施例1における酸化物カソードの電子 放射物質になるアルカリ土類金属の炭酸塩の第1群の粒子を示す拡大図 であり、第3図はこの発明の実施例1における酸化物カソードの電子放 射物質になるアルカリ土類金属の炭酸塩の第2群の粒子を示す拡大図で ある。第4回は比較例1の酸化物カソード部分を示す拡大断面図である。 第5回はこの発明の実施例1における酸化物カソードの電子放射物質に なるアルカリ土類金属の炭酸塩の第1群の粒子と第2群の粒子について、 その長さ L と直径 D の分布を示す図である。第6図はこの発明の実施例 2 を示す酸化物カソードの部分の拡大断面図であり、第7図はこの発明 の実施例2における乾燥工程後の酸化物カソード部分拡大断面図である。 第8回はこの発明の実施例3を示す酸化物カソードの部分の拡大断面図 であり、第9回はこの発明の実施例3における乾燥工程後の酸化物カソ ード部分拡大断面図である。第10図はこの発明の実施例4における動 作時間とカットオフ電圧の変化の関係を示す図である。第11図はこの 発明の実施例6を示す酸化物カソードの部分の拡大断面図である。第1 2 図はこの発明の実施例 7 を示す酸化物カソードの部分の拡大断面図で ある。第13図はこの発明の実施例8を示す酸化物カソードの部分の拡 大断面図である。第14図は従来の酸化物カソードの部分の例を示す拡

15

20

25

大断面図である。第15図は従来の酸化物カソードに用いられていた電子放射物質用アルカリ土類金属の炭酸塩の粒子の一例を説明するための拡大模式図である。

5 発明を実施するための最良の形態 実施例1.

以下、この発明の実施例を図に基づいて説明する。第1図はこの発明 の実施例1による陰極線管の酸化物カソードの部分を拡大した断面図で あり、1は円盤状の金属基体、2は金属基体を支持するスリーブ、3は 金属基体1上に被着されたアルカリ土類の酸化物粒子を主構成物とする 電子放射物質層、4は電子放射物質層を加熱するフィラメントで、この 酸化物カソードは真空に保たれた陰極線管(図示せず)内に設けられて いる。電子放射物質層を形成するアルカリ土類金属の酸化物の粒子は、 針状である第1の形状の粒子5と、球に近い第2の粒子6からなる。前 者の第1の粒子の方が第2の粒子より多く、第1の粒子の方が第2の粒 子より、平均の長さLが大きく、逆に平均の直径Dが小さい。この2種 類の粒子の重なりによって、適度な空隙と表面に孔ができ、このため、 従来と同程度の電子放射量が得られる。一方、表面に小さい孔が多くあ るが、大きな凹凸はなく、モアレがほとんど観測されず、電子ビームの 直径が小さくなって解像度も上がった。なお、第1図において、電子放 射物質層3の寸法(直径と厚さ)に対して、アルカリ土類金属の酸化物 の個々の粒子5、6の寸法を約10倍に拡大して示しており、このため、 粒子5、6のうち、金属基体1に接しているものを除いて、表面から全 厚さの約1/10を示している。(この後の酸化物カソードの断面図も 同じ条件で示しており、後述の空孔材粒子も同様に10倍に拡大して示 す。)また、電子放射量、モアレ、電子ビームの具体的な評価方法、評

価結果は実施例で詳述する。

この陰極線管の製造方法は以下の通りである。電子放射物質となるバ リウム、ストロンチウム、カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩の粒 子として、2種類の粒形のものを使用している。第1の粒子の群は、第 2図に示すような、平均の長さLが4から15μm、平均の直径Dが0. 5 4から 15μ mで、その比L/Dが $5\sim20$ 程度の針状のものである。 第2の粒子の群は、第3図に示すような、球に近いもので、長さLと直 径Dがほぼ等しく、その平均値が第1の粒子の群の平均の長さLの6 0%以下で、平均の直径の15倍以上のものである。なお、上述したよ 10 うに、第1の粒子群、第2の粒子群いずれに対しても、粒子の最も長い 軸に沿った長さをLとし、その軸に垂直な断面の最も大きな長さを直径 Dと定義している。また、この場合の平均は寸法の測定値をそのまま算 術平均したものであり、体積平均や表面積平均のように重み付けしたも のではなく、以後も寸法の平均は同じ定義のものとする。すなわち、対 15 象粒子群について、例えば、二次電子走査型顕微鏡で測定したn個の粒 子の測定寸法をそのまま算術平均したものである。たとえば、長さの平 均を Lave とすると、Lave $=\Sigma L/n$ となる。

バリウムとストロンチウムとカルシウムの原子比は一例では0.5: 0.4:0.1で2つの群の粒子の比率とも等しい。これら別々に作られたアルカリ土類金属炭酸塩の2群の粒子を混合する。この際、第1群と第2群の粒子の割合は、第1群の粒子がそれぞれのアルカリ土類金属の原子数比で50%から95%となるように混合する。さらに、アルカリ土類金属炭酸塩の0.2~5重量%の酸化スカンジウムの粒子と、さらに、溶媒であるテレビネオールと、分散剤と、結合剤であるニトロセルロース溶液、または、エチルセルロース溶液を混合し、粘度を2000~10000cPに調整して、印刷用ペーストとする。

この印刷用ベーストを酸化物カソードの金属基体へスクリーン印刷する。このとき、スクリーン印刷のスクリーンのメッシュを120番~500 番(JIS規格の番数)とする。また、スクリーンの印刷するマスクする部分に対する開口をほぼ円形にし、その直径r2を金属基体の直径r1より0.1mm以上小さく($r2 \leq r1-0.1$)する。この後、乾燥させる。

なお、金属基体1の直径 r 1 は第1図に示すようにスリーブ2と金属 基体1で構成される円筒の底面の直径を示し、従って、スリーブ2の端 面部分も含む。乾燥後の印刷用ペーストの厚さは40~150μmである。これを陰極線管に組み込み、真空に排気する。排気しながら、温度を上げ、まずテレピネオール、分散剤の残っている成分、結合剤などの 有機分を分解、蒸発させる。さらにフィラメント4を用いて温度を上げ、炭酸塩を分解させて、酸化物とし、電子放射物質層3が完成する。電子放射物質層3は、完成後は、アルカリ土類金属の酸化物とこの場合は酸 化スカンジウムからなることになる。

また、上記乾燥工程は100~140℃程度の炉中で行うが、自然乾燥でも、また、次の排気工程の一部に含ませても良く、要は、あまり急激に蒸発させて電子放射物質層にひび・亀裂などが入らない条件で液体分がなくなり、固定されればよい。

20 上記工程において、アルカリ土類金属炭酸塩の0.2~5重量%の酸 化スカンジウムの粒子は混合しなくてもよいが、混合する方が、製造さ れた陰極管の性能が高い。

一方、上記のように、2種類の粒子を使わず、針状の粒子のみを用いた従来の構造の場合、スクリーン印刷したときの圧力によって粒子が金属基体1に沿って寝る傾向がある。第4図に針状粒子のみを用いてスクリーン印刷を用い製造した陰極管の断面図を示すが、液状の有機分が蒸

10

発、乾燥した後、その部分が空隙にならず炭酸塩の粒子相互間の距離が小さくなる。このため、空隙ができにくい。さらに、前述した従来例のようにスプレーを使用した場合は、炭酸塩分と液状の有機分とが、圧力が加わらずにそのまま積み上げられるので、液状の有機分が乾燥しても、

第14図に示すように、炭酸塩はそのままの位置関係を保ち、この結果空隙が多くなる。この実施例1を示す第1図では、針状の粒子を主にし、これより短く、かつ、太い第2群の粒子を混合させたため、スクリーン印刷したときの圧力によっても針状の第1の群の粒子が第2群の粒子があるため、金属基体1に沿って寝る傾向が少なく、乾燥によってもそのままの位置関係をほぼ保ち、その結果空隙ができ、特に表面に深くかつ細かい凹凸ができたため、電子放射量が従来例と同等となった。

一方、スプレーを使用した従来例の場合は、まったく炭酸塩の粒子の 重なりが制御されず、しかも、均一性、目詰まりなどを考慮すると、ペ ーストの粘度を小さくしなければならないので、粒子が凝集しやすく、

15 第14図に示すようなランダムな数十μmレベルの大きい、うねり状の 凹凸ができ、これがモアレと電子ビームの径の増大をもたらした。一方、 この実施形態1においては、凹凸はできるが、粒子の寸法程度の大きさ であり、幅10μm以下程度のものであるため、モアレがほとんど現れ ず、また、電子ビームの径も細くなった。

20 スクリーン印刷によって空隙ができる条件、すなわち、針状の粒子がそろって金属基体と平行に寝ないようにする条件は、この2つの群の粒子の寸法条件、比率等に左右されやすく、第2群の粒子の長さLの平均が、針状の第1群の粒子の長さLの平均の60%以下であり、かつ、第2群の粒子の直径Dの平均が、第1群の粒子の直径Dの平均の15倍以上である。特に前者の条件を満たさない場合には、電子放射量のばらつきが大きくなる。

また、第1群の粒子が炭酸塩中のアルカリ土類金属の原子数比で9 5%を越えても、3%程度第2の粒子群があれば、寸法条件が上記の範 囲ならほぼ針状の粒子は金属基体と平行に寝ることは少ないが、密度に ばらつきが大きくなりはじめ、電子放射量にもばらつきがで始める。従 って、安定した製造条件を維持するためには針状の第1群の粒子の比率 は95%以下がよい。このような条件の2群の粒子を混合させるとスク リーン印刷で空隙ができる理由は、結局、針状の粒子が、第2群の粒子 に支えられて、金属基体と平行な方向に倒れないことによると考えられ る。

また、一般的に直径Dに対して長さLの比率(L/D)の大きい、針 10 状の粒の方が電子放射特性がよい。このため、第2の群の粒子の比率が 大きくなると電子放射量が減少し始める。第1の粒子群が50%以上で は電子放射量が特に大きくは減少しない。このL/Dが大きい方が電子 放射特性がよい理由は、酸素原子数に対してアルカリ土類金属原子数が やや多めの場合に電子放射が良くなるが、ひとつの粒子に関してはバリ ウム原子の供給が表面から起こるため、体積に対して表面積の大きい、 L/Dの大きい方が酸素原子に対してアルカリ土類金属原子が多くなり やすいと考えられ、このため電子放射特性が良くなると推測される。

長さLと直径Dの寸法について2群の分布をとると、第5図に示すよ うに、一部分で重なり合うことがあり得るが、明確な2群に分かれるも のである。第5図において、第1群の粒子は○で、第2群の粒子は●で 示す。このような炭酸塩は一般的には硝酸バリウム、硝酸ストロンチウ ム、硝酸カルシウムを水に溶解し、沈殿剤を加えて、共沈させて作るが、 粒子の形状、寸法は、この沈殿剤の種類(炭酸ナトリウム、炭酸アンモ 25 ニウムなど)、その量、場合によってはpH調整用に他の添加剤を加え るなどして制御でき、この2群の粒子は別な条件で、別々に作ればよい。 上記のように第1群の粒子と第2群の粒子の寸法は、主として、空隙ができる条件で規定されるが、第2群の粒子の方が電子放射量が小さくなる傾向があるため、第2群の粒子の平均直径が大きすぎる場合電子ビームのむらとなりうるので、 7μ m程度より小さい方が好ましい。

上記のように乾燥工程後の印刷用ペーストの被着厚さを40μm~1 5 $50 \mu \text{m}$ とすると寿命の点でも電子放射量の点でもよい。一方、 40μ m以下の厚さでは動作中のバリウムの蒸発により、電子放射物質層中の バリウムの比率が減少して短寿命になり易く、また、150μm程度以 上で、電子放射量が減少しはじめる傾向がある。後者の理由は以下の通 りである。前述したように酸素原子に対してアルカリ土類金属原子がや 10 や多めの場合に電子放射が良くなるが、アルカリ土類金属原子の比率が で大きくなるのは、金属基体と電子放射物質層の界面で、金属基体に含 まれる還元剤であるシリコンなどが酸化バリウムを還元し、金属バリウ ムを生成するためである。このバリウム原子が電子放射物質中を拡散し てゆき、表面近くの粒子に達して電子放射する。従って電子放射物質層 15 が厚くなると表面近くの粒子に金属基体の界面部分からバリウム原子が 到達しにくくなり、電子放射量が減少しはじめるものと考えられる。

特に厚さの上限の150μmはこれを大きく越えた場合に製造上また、電子放射量の減少の観点で問題となる。

20 重ね印刷を行うと重ねた界面部分がうまくなじまず、電子放射量が少なくなる傾向があり、また、先に印刷した部分と金属基体の間で剥離しやすくなる。さらに、薄い層に印刷した方が密度が高くなる傾向もあり、電子放射特性が悪くなる方向である。このため、通常の印刷厚さより厚い、上記の厚さを一度の印刷で行うことが好ましい。

25 上記のようにこの実施形態では、印刷用ベーストを、上記のようにニ トロセルロース溶液とエチルセルロース溶液の少なくとも一方と、テレ

10

20

ビネオールと、分散剤とを含み、かつ、その粘度が2000cP~10 000cP(センチポアズ)となるように調整するが、これは、一度で 上記の厚さに、かつ均一に、しかも剥離しないように印刷する条件であ る。この範囲より粘度が小さいと、厚くしにくく、しかも中央が厚く、

周辺部が薄くなり膜厚分布が大きくなりやすい。また、この範囲より粘 度が大きいと、スクリーンから印刷用ペーストがぬけにくくなってきて、 印刷面の特に周辺部に欠けができやすい。また、粘度が大きいと空隙が できにくく、電子放射量が少なくなる傾向がある。陰極線管において、 酸化物カソードから電子を取り出す範囲は次に電子が通過する第1グリ ッドに開口された0.2~0.6mm程度の電子通過孔の範囲程度であ り、本来はこの範囲だけ、印刷の厚さの条件を満たせばよく、上述した 印刷厚さに厳密な均一性は要求されない。しかし、このように電子放射 物質層の厚さを均一にしておくと第1グリッドと酸化物カソードの組立 精度の裕度を大きくでき、製造上好ましいものとなる。

15 また、印刷のスクリーンのメッシュを120番~500番としている が、これはこれより細かいと印刷用ペーストが抜け難く、また、これよ り荒いとメッシュのあとが印刷面に残りやすく、凹凸として残ってモア レの原因やビーム径増大の原因になりやすい。

また、スクリーンのマスクする部分に対する開口をほぼ円にし、その 直径r2を金属基体の直径r1より0.1mm以上小さくしている。こ れは、スクリーンをぬけた印刷用ペーストの縁部分は若干広がるが、そ の端が金属基体の側面部であるスリーブ2の側面にまで達すると、印刷 時の圧力で多量に側面側に移動し、周辺部の厚さが減少して、厚さに分 布ができ、この広がる範囲は直径で0.1mm以下で、この範囲以下に 25 すればこのような厚さの不均一ができずに好ましいという理由による。 上記実施例1において、電子放射物質層を形成する印刷工程としてス

WO 99/59178

5

10

15

20

25

PCT/JP99/02461

クリーン印刷法を用いた例について説明したが、印刷方法はスクリーン 印刷に限るものではない。他の印刷方法でも電子放射物質層の表面を平 坦にすることが可能で、また、他の印刷方法でも電子放射量、寿命に同 様な課題があり、上記実施例中に示した印刷ペースト中のアルカリ土類 金属炭酸塩の粒子の条件がこの課題に対する解決策として有効である。

印刷工程に用いられる印刷方法としては、凸版印刷、平板印刷、凹版 印刷および孔版印刷等がある。特にペーストの厚さを制御しやすい方式 として、凹版印刷、メッシュを用いないマスクのみのメッシュレス孔版 印刷、あるいは、これらの方式でいったん平板のゴム板等に印刷した後、 金属基体に転写する間接印刷(転写方式)などが有効である。

なお、上記実施例に記載した、例えば印刷ベースト中のバインダー(ニトロセルロース等)、溶媒 (テレビネオール等)、分散剤の組成や粘度、メッシュの条件はスクリーン印刷の条件であって、他の印刷方式では、異なる。例えば、凹版印刷、メッシュレス孔版印刷、転写方式では印刷ベーストの粘度は、スクリーン印刷の場合より高めに設定する必要があるが、他の条件によっては高めに設定しても、スクリーン印刷より欠け等で形が崩れにくい場合がある。また、粘度を高く設定した場合、金属基体との被着性が悪くなる場合があり、バインダーを多めに調合すると被着性が良い場合がある。これらのバインダー、溶媒、分散剤の種類・組成の調整は上記スクリーン印刷用ベーストをもとに、各印刷法に適し

実施例2.

た条件で行えばよい。

以下、本発明の別の実施を、図について説明する。第6図はこの発明の実施例2による陰極線管の酸化物カソードの一部を拡大した断面図であり、第7図は第6図の陰極線管を製造するために、電子放射物質層となる印刷用ペーストをスクリーン印刷により塗布し、乾燥した後の同じ

位置の断面図である。第7図に示すように電子放射物質層となる層3は、主に、アルカリ土類金属の炭酸塩である粒子5と、空孔材粒子7で構成されている。陰極線管が完成した後は、第6図に示すように空孔材粒子7は分解、蒸発し残っていないが、その空孔材粒子の存在した位置は空隙になる。すなわち、適度な空隙と特に表面に孔ができる。このため、従来例と同程度の電子放射量が得られる。一方、表面に小さい孔が多くあるが、大きな凹凸はなく、モアレがほとんど観測されず、電子ビームの直径が小さくなって解像度も上がった。

本実施例による陰極線管の製造方法は以下の通りである。電子放射物 質となるバリウム、ストロンチウム、カルシウム等のアルカリ土類金属 10 炭酸塩の粒子は、一例では針状の粒子をもちい、平均の長さLが4から $15\mu m$ 、平均の直径Dが0、4から $15\mu m$ で、その比L/Dが20~5程度の針状のものである。このアルカリ土類金属炭酸塩に対する体 積比で、5%から30%の、平均の粒子直径が 1μ mから20 μ mの粒 15 - 子で、600℃あるいはそれ以下でほぼ完全に分解・蒸発する空孔材粒 子と、炭酸塩とを含む、印刷用ペーストを作る。この空孔材粒子7は一 例ではアクリル系樹脂粉末であり、一例では500℃で完全に蒸発する。 印刷用ペーストの他の構成物および粘度、印刷条件などは実施例1と同 様である。印刷用ペーストを作り、印刷した後、酸化物カソードを一例 20 では約100~140℃で乾燥する。この乾燥工程が終了するまで空孔 材は固体のままである。また、この乾燥後の印刷用ペーストの厚さは4 $0\sim150\,\mu\mathrm{m}$ cm σ σ σ

これを陰極線管に組み込み、真空に排気する。排気しながら、温度を上げ、まずテレピネオール、分散剤の残っている部分、結合剤などの有 25 機分を分解、蒸発させ、除去する。フィラメント4あるいはその他の加 熱手段で600℃あるいはそれ以下の空孔材粒子が分解・蒸発する温度、

この例では500℃まで上げ、空孔材粒子を分解・蒸発させる。この空 孔材粒子の蒸発によって、アルカリ土類金属の炭酸塩粒子の重なり・構 成はほとんど影響を受けず、空孔材粒子のぬけた位置はそのまま空隙と して残る。

5 その後、さらにフィラメント4を用いて昇温し、炭酸塩を分解させて、酸化物とし、電子放射物質層3を完成させる。炭酸塩から酸化物になることによって、わずかに収縮するが、その粒子の重なり・構成はそのままで空孔材粒子のぬけた位置は完成後も空隙として残る。また、上記乾燥工程は一定温度の炉中で行うが、自然乾燥でも、また、次の排気工程の一部に含ませても良く、望ましくは、あまり急激に蒸発させて電子放射物質層にひび・亀裂などが入らない条件で液体分がなくなり、固定され、この固定されるまでに空孔材粒子が固体のままなら良い。

空孔材粒子はアクリル樹脂粉末に限定するものではなく、印刷後の低温の乾燥工程後までそのまま粒として残り、その後、600℃あるいはそれ以下の真空中加熱で完全に分解して除去される粒子であればよい。乾燥工程までは、ペーストを塗布した層内の構造が変化しやすく、それまでに粒子が溶けたり、液化したり、分解・蒸発して、その形を保たない場合、粒子が支えている構造が変化して空孔材粒子を入れた効果がなくなる。

また、空孔材粒子が600℃を越えても分解・蒸発を続け、除去できない場合、次に述べるように電子放射量が小さくなる。アルカリ土類金属の炭酸塩は約600℃で炭酸塩から酸化物に分解を始める。一般にこの分解時に真空度が十分低くないと焼結して電子放射量が小さくなるが、このときに空孔材粒子の分解・蒸発によるガスがあるとこの現象が起こる。また、できたアルカリ土類金属の酸化物が、空孔材粒子の分解したガスと反応し、酸化物以外の例えば水酸化物などになるとその部分は電

15

25

子放射をほとんどしなくなる。従って、空孔材粒子は600℃に達するまでに分解・蒸発が終わっている必要がある。さらに必須ではないが、空孔材粒子の分解・蒸発による発生ガスの悪影響をさけるためには空孔材粒子が完全に分解・蒸発する温度で数十分程度昇温を止めると効果的である。

従来例のスプレーで電子放射物質を塗布する方式の場合、空孔材粒子を用いると、電子放射量のばらつきが大きくなり、また、寿命試験中に電子放射をグリッドで遮断する電圧(黒表示するための必要電圧に相当し、以下カットオフ電圧と呼ぶ)が大きく変動することが多い。この理由は、スプレーで作られた炭酸塩粒子の構造が針状粒子のもともと不安定な組立を基にしているため、空孔材粒子による空隙ができると、完成時にその構造がつぶれて電子放射量のばらつきになり、また、長時間動作させていると、電子放射物質層のバリウムが蒸発してゆき、動作中に突然潰れることによって、カットオフ電圧が急激に変動することによる。

これに対して、電子放射物質層を形成する手段として印刷を用いる場合、空孔材粒子を用いても、あまり、電子放射量のばらつきは大きくなく、また、寿命試験中の急激なカットオフ電圧の変動もほとんど見られなかった。この理由は、印刷時にしっかり金属基体にアルカリ土類金属炭酸塩粒子が押さえつけられるので、空孔材粒子による空隙があいても炭酸塩粒子が形作る構造が安定なため、完成時につぶれたり、多少バリウムが蒸発してもつぶれたりすることはないことによる。

しかし、この空孔材粒子をもちいたこの実施例2の方式は、2種類の 炭酸塩粒子を用いた実施例1に比較すると、電子放射量はやや良いが、 ばらつきも若干大きい。これは、印刷によっても、空孔材粒子の蒸発し た後の電子放射物質粒子による構造がやや不安定であることによると考 えられる。

上記空孔材粒子は印刷用ペースト中においてアルカリ土類金属炭酸塩に対する体積比で、5%から30%である必要がある。5%以上でないと空孔材粒子を入れた効果が小さく、電子放射量が小さい。空孔材粒子を用いた場合、上述したように電子放射量にばらつきが大きいが、特に、30%以上では空孔材を分解・蒸発させた後、そのぬけた後がそのままの空隙とならずにつぶれてしまう率が高く、また、全体的の完成した電子放射物質層が崩れやすく、電子放射量のばらつきが大きくなる。従って、5%から30%の範囲内では、若干ばらつきがみられる程度で十分効果がある。

- 10 また、平均の粒子直径が 1μ mより小さいと空隙の大きさが十分でなく、入れた効果が小さい。また、平均の粒子直径が 20μ mより大きいと表面位置で空孔材粒子がぬけたあとに相当する電子ビームの分布の不均一ができ、モアレが起こる場合がある。平均の粒子直径が 1μ mから 20μ mの範囲内なら、このようなことがなく、十分効果が見られる。
- 15 なお、ここでは空孔材粒子の粒子直径Dとは、その粒子の最も長い軸 方向に対して垂直な断面内で最も大きい長さをいう。平均の粒子直径は、 粒子の群内の粒子直径の算術平均である。これらの定義は電子放射物質 層になるアルカリ土類金属炭酸塩の粒子の寸法の定義、平均の定義と同 様である。
- 20 また、ここでは、一例として、球形の空孔材粒子を用いたが、球形である必要はなく、この寸法条件を満たせば、同様に効果がある。 実施例3.

第8図はこの発明の実施例3による陰極線管の酸化物カソードの一部を拡大した断面図であり、第9図は第8図の陰極線管を製造するために、電子放射物質層となる印刷用ペーストをスクリーン印刷により塗布し、乾燥した後の同じ位置の断面図である。第9図に示すように電子放射物

質層となる層 3 は、主に、アルカリ土類金属の炭酸塩である粒子 5、6と、空孔材粒子 7 で構成されている。このうちアルカリ土類金属の炭酸塩は第 1 群の粒子 5 である通常の針状粒子と、この第 1 群の粒子より、平均の長さ L が小さく、平均の直径 D が大きい第 2 群の粒子 6 からなる。 本実施例は実施例 1 の陰極線管の製造に際し、空孔材粒子を付加したものに相当する。陰極線管が完成した後は、第 8 図に示すように空孔材粒子 7 は分解、蒸発し残っていないが、その空孔材粒子の存在した位置は空隙になる。また、空孔材粒子 7 と第 2 群の粒子 6 のため、第 1 群の粒子相互間の重なりがさらに減少する。このため、従来と同程度の電子放射量が得られ、さらに、実施例 2 に比較し、電子放射量のばらつきが小さくなり、電子放射量も若干増加している。一方、表面に小さい孔が多くあるが、大きな凹凸はなく、モアレがほとんど観測されず、電子ビームの直径が小さくなって解像度も上がった。

このように空孔材粒子を用い、さらに、炭酸塩として2群の粒子を用いた場合、いずれか一方のみ用いた場合より、電子放射特性が良くなる。この理由は以下のように考えられる。炭酸塩として2種類の粒子を用いた場合、空孔材粒子を用いるのに比較すると、電子放射物質層の空隙は小さくなるが、一方、空孔材粒子を用いた場合、空孔材粒子がぬけた後の電子放射物質層の構造がやや不安定で、これに球に近い粒子があると電子放射物質層の構造が安定になって、その結果、電子放射量のばらつきが小さくなり、それに対応して、電子放射量も増加すると考えられる。この陰極線管の製造方法は、以下の通りである。電子放射物質となるパリウム、ストロンチウム、カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩の粒子として、2種類の粒形のものを使用し、第1群の粒子は、平均の長さ上が4から15μm、平均の直径Dが0.4から15μmの針状のものである。第2群の粒子は、その平均値が第1群の粒子の平均の長さ上

15

20

25

の60%以下で、平均の直径の15倍以上の短く太いものである。これらの別々に作られたアルカリ土類金属炭酸塩の2群の粒子を、第1群の粒子がアルカリ土類金属の原子数比で50%から95%となるように混合して、この他は実施例2と同様に印刷用ペーストを作り、このあとの工程も上記実施例2と同様にして陰極線管を製造する。

実施例4.

5

10

15

上記実施例1、3においては、バリウムとストロンチウムとカルシウムの原子比は一例では0.5:0.4:0.1で2つの群の粒子の比率とも等しくし、別々に作られた第1群と第2群の粒子を、第1群の粒子がそれぞれのアルカリ土類金属の原子数比で50%から95%となるように混合する例について示した。このバリウム、ストロンチウム、カルシウムの比率は製造される陰極線管の電子放射効率により決定された割合で、この割合をそれぞれ2つの群の粒子に配分したものである。

本実施例においては、上記バリウム、ストロンチウム、カルシウムの全体の比率は維持されるように、バリウムの第1群と第2群の比率を最適化したものである。第2群の粒子は少なくともバリウムとストロンチウムの炭酸塩からなり、そのアルカリ土類金属中のバリウムの原子比を30%以下とする。第1群の粒子については、そのアルカリ土類金属中のバリウムの原子比が40%から70%となるようにする。

- 20 第1群の粒子のバリウムの比率がこの下限値以下では仕事関数が増加し、このため明らかに電子放射量が低下する。第2群の粒子の電子放射は元来小さく、さらに小さくても全体の電子放射量にはほとんど影響しないと考えられ、また、後述するように第2群の粒子表面に第1群の粒子表面からバリウムが拡散する現象もあり、実際、差は見られなかった。
- 25 一方、実施例1あるいは実施例2、実施例3においては、カットオフ電 圧が変動し、制御電源の動作条件を固定しておくと明るさが変動すると

いう問題が生じる。第10図はこの発明の実施例4における動作時間とカットオフ電圧の変化の関係を示す図である。この実施例4においては、カットオフ電圧の経時変化が小さくなる。この理由は、第2の粒子群のバリウムが少なくなったため焼結が起こり難くなり、このため、電子放射物質層の構造の経時変化が少なくなって、カットオフ電圧の経時変化も小さくなったと考えられる。

実施例5.

10

15

20

25

上記実施例1~4においては、金属基体1の表面に直接印刷法でアルカリ土類金属の炭酸塩の層を形成していたが、本実施例では、アルカリ土類金属の炭酸塩の層を形成する前に金属基体の表面にタングステンあるいはモリブデンを主成分とする膜を電子ビーム蒸着あるいは印刷などで厚さ0.1μmから2μmで形成する。この後、膜形成時の酸化を還元するため、水素中で900℃から1000℃で加熱処理しても良い。この金属基体を用い、上記のいずれかの実施例に準じてアルカリ土類金属の炭酸塩の層を形成する。

実施例1から4に示すアルカリ土類金属の炭酸塩の層を金属基体1上にスクリーン印刷で形成した場合、製造工程の条件裕度等に起因して、基体金属1と電子放射物質層3との被着性が十分確保できない場合が生じる。このような場合、陰極線管の動作中に電子放射物質層が基体1から浮き、あるいは、剥離してしまい、カットオフ電圧が急変し、さらに電子放射量も急激に減少するという問題が生じる。これに対して、この実施形態では被着性を向上させ、このような電子放射物質層が浮いた、あるいは剥離を防止するもので、カットオフ変動を生ずるような問題がなくなる。この理由は、金属基体に上記のような薄いタングステンあるいはモリブデンを主成分とする層を設けると、タングステンあるいはモリブデンが金属基体を構成するニッケルと相互拡散し、それにより、表

面に凹凸ができる。この凹部に印刷用ベーストが印刷の圧力で押し込まれ、被着性が良くなったと考えられる。

この金属基体に被膜する材料は主成分がタングステンあるいはモリブ デンであれば良く、例えば、ニッケルを数十%含んでいても良く、また、 タングステンとモリブデン両者を含んでいても良い。

なお、上記実施例 2~5 において、印刷ペーストの塗布方法としてスクリーン印刷を用いた例について説明したが、実施例 1 に記載したように、他の印刷方式を用いても同様な効果がある。

実施例6.

- 10 第11図は、この発明の実施形態6による陰極線管の酸化物カソードの一部を拡大した断面図である。上記実施例1~5においては、一例では金属基体の電子放射物質層3を形成する面は平面であったが、本実施例では、凹状になり、中央部がくぼんでいる。一例では金属基体直径15mmの円盤で中央部が周辺部に対して0.3mm低くなっている。電子15放射物質層3の前面には電子を引き出す電位分布を作り出し、その中央にあけられた電子通過孔10、11から電子を引き出す第1グリッド8と第2グリッド9が設けられている。この2個のグリッドの更に前面には図示されていないが、電子ビームを形成するためのいくつかのグリッドが設けられており、これらのグリッドの構成は実施形態1~5では、説明しなかったが、同様に構成されている。この第11図のように電子放射物質層3は中央部で厚く周辺部で薄くなっているが、表面は、平面
- 放射物質層 3 は中央部で厚く周辺部で薄くなっているが、表面は、平面 状になっつている。第 1 グリッドの電子通過孔 1 0 の位置での第 1 グリッド 8 と電子放射物質層 3 との距離が電子を引き出す電界を決めるので、 電子放射量に影響し、その結果、電子放射物質層 3 の表面が平面状でな く、例えば中央部が凸状になっていると、電子放射物質層 3 と第ユグリ

子放射物質層3がこの実施例6のように平面状になっている場合、電子 放射物質層3と第1グリッドの垂直方向の距離だけ正確に合わせれば、電子を引き出す電界は一定になり、電子放射物質層3と第1グリッドの 孔との水平方向の位置をそれほど正確に合わせなくてもよい。このため 製造が簡単になる。実施例1~5 においては、このように電子放射物質 層3の表面を平面状にすることは可能で、印刷ペーストの粘度を上げれ ぱよい。しかしながら、印刷ペーストの粘度を上げると印刷面の欠け等 が増加する傾向がある。一方、印刷ペースト粘度が小さい場合、表面張力によって、中央が盛り上がる傾向がある。この実施例6においては、金属基体1表面の中央部を窪ませることによって、粘度が小さい場合で

も電子放射物質層3の表面を平面状にすることができる。

5

10

15

20

この電子放射物質層 3 がほぼ平面になる条件は、金属基体1のくぼみ量(中央部と周辺部の高さの差)と粘度で決まり、例えば、くぼみ量が大きいと粘度を小さくする必要があり、条件を見いだすのは比較的容易である。しかしながら、粘度が小さいとばらつきが大きくなり、制御がしにくくなる。このため、粘度は1000cP以上が好ましく、これに対応して、くぼみ量も0.1 mm以下にする必要がある。また、くぼみ量以上に電子放射物質層3を厚くする必要があり、くぼみ量0.15mm(150μm)を越えると電子放射物質層3の厚さが150μmを越えることになって、電子放射量が減少し始め、好ましくない。また、粘度が大きいと、電子放射物質層の中央部の厚さが周辺部に対して大きくならず、このように金属基体の中央を凹にする必要がなくなる。この上限の

また、金属基体の中央部より周辺部を高くすることによって、印刷ペ 25 ーストの水平方向の流れ、あるいは、回り込みは防止され、印刷の水平 方向の位置精度を厳密にする必要がなくなるという効果がある。この効

粘度は6000cP程度である。

PCT/JP99/02461

果に対しては、印刷用ペーストの粘度はあまり関係しない。

金属基体1のくぼみの形状は、前者の電子放射物質層の表面を平面にする効果に対しては、球面に近い形がよいが、軸対称で中央部が深く、周辺部にゆくに従って浅くなるような形状なら効果がある。一方、後者の印刷ペーストの水平方向の流れ、あるいは回り込みを防止する効果に対しては、周辺部が中央部に対して高くなっていれば良く、中央部から周辺部近傍までほとんど平面でも十分効果がある。

実施例7.

15

20

25

第12図は、この発明の実施例7による陰極線管の酸化物カソードの一部を拡大した断面図である。金属基体1の電子放射物質層3を形成する面は平面であり、電子放射物質層3の表面が第1グリッド8の電子通過孔10に向かって中央部が凸になっている。このように電子放射物質層3の表面を凸状にするために、印刷ペーストの粘度を小さく、一例では1000~6000cPになるように調整し、印刷している。

このように電子放射する面が第1グリッド8の電子通過孔10に対して凸状にしたため、電子ビームの径が小さくなり、画質が向上した。電子放射する面を凸状にすると電子ビームの径が小さくなることは特開昭63-187528号公報等に明らかにされている。この理由は、概略以下のように考えられる。すなわち、電子通過孔10を通過する電子のうち、電子通過孔10の中心線から離れた位置から放射された電子はビームの周辺部を構成し、その部分は電子レンズの周辺部を通るため収差を受けやすく、広がりやすい。電子放射する面を凸形状にすると電子通過孔10の中心線近傍より、中心線から離れた位置の方が電子放射面と第1グリッド8との距離が大きいため、電子放射しにくい。従って、電子ビームを広げる原因となる周辺部の電子放射量の比率が減少するため、電子ビームの径が小さくなる。また、特開昭63-187528号公報

においては、金属基体を精度良く凸形状に加工する必要があり、これに対して、この発明の実施例7においては、金属基体を凸状に加工する必要がなく、印刷条件の調整だけで、凸状の電子放射する面を形成することができる。

- 5 第12図に示すように、第1グリッド8の面と電子放射する位置の距離について、電子通過孔10の中心線上の距離Loと、電子通過孔10の周での距離Lsの差をdL(Ls-Lo)とする。このように電子ビームの径を小さくする効果は、電子放射する面の凸状態が大きい方(dLが大きい方)が大きいが、dLが小さくても効果はあり、たとえば、
- 10 0.01mm程度でも数%ビーム径が小さくなる。このように電子放射する面の中央を凸状にするためには上記したように印刷ペーストの粘度を小さくすれば良く、6000 c P以下で凸状になり始め、これ以上だとほとんど平坦で凸状にはならない。粘度を小さくすれば d L は大きくなるが、1000 c P以下になると形状にばらつきが大きく、例えば凸の中心を金属基体の中心に位置させることが難しくなり、凸の中心と第1グリッドの中心を合わせるのが難しくなる。

また、凸の中心である金属基体の中心と第1グリッドの中心がずれているとビームの分布が歪になり、モアレが起こりやすくなって、ビーム径も大きくなる。この凸の中心と第1グリッドの中心のずれが第1グリッドの電子通過孔10の直径の20%以下であれば、電子ビームの径が小さくなる効果はみられる。このように電子放射物質層と第1グリッドの電子通過孔10の相互の水平方向の位置あわせを正確に行う必要があるが、たとえば、煩雑ではあるが光学的に位置合わせすることは可能である。

25 実施例 8.

20

第13回は、この発明の実施例8による陰極線管の酸化物カソードの

WO 99/59178 PCT/JP99/02461

27

一部を拡大した断面図である。金属基体1の電子放射物質層3を形成する面は凸状に加工されており、さらに電子放射物質層3は、中央部が厚く、周辺部が薄くなっており、電子放射物質層3の表面が第1グリッド8の電子通過孔10に向かって中央部が大きく凸状になっている。金属基体1を凸状にするには、例えば、金属基体1は適当な微量成分を含むニッケルの板を打ち抜いて円盤状にするが、この打ち抜き治具の一方を凸状に、他方を凹状にすればよく、ばらつきを小さくするのは難しいが、治具のばらつき、磨耗条件を考慮して打ち抜き条件を細かく制御すれば可能である。一方、電子放射物質層3の中央部を厚くするのは実施例7と同様に印刷条件を制御すればできる。例えば、印刷ペーストの粘度を小さく、1000~6000cPになるように調整すればよい。

10

15

20

25

このように電子放射する面が第1グリッド8の電子通過孔10に対して大きく凸状にした(曲率をさらに小さくした)ため、実施例7と比較しても、さらに電子ビームの径が小さくなり、画質が向上した。このように電子放射する面の凸の曲率を小さくするほど、電子ビームの径は小さくなり、より高画質になる。この理由は、実施例7での凸の効果の理由と同様であり、電子放射について、凸の曲線を小さくすることによって中心線から離れた位置の電界が小さくなってゆき、電子ビームの径を大きくする要因である中心線から離れた位置からの電子放射がさらに小さくなることによると考えられる。

このように金属基体1と電子放射物質層3の両方で凸状にすることにより、曲率を小さくすることが可能である。金屑基体1のみで曲率を小さくする場合、曲率が小さくなるに従い、曲率のばらつきが大きくなる。また、電子放射物質層3については印刷条件で凸を大きくするのには限界がある。従って、この両者を組み合わせることによって、小さな曲率の電子を放射する面を精度良く形成させることができる。

15

20

25

実施例1~13. 比較例1~7.

本実施例は実施例1で説明したものをより具体的に示したものである。電子放射物質となるアルカリ土類金属炭酸塩の粒子として、2つの群の粒子を用い、その平均の長さLと平均の直径D、および、2群の粒子の混合比(アルカリ土類金属の原子数比率で第1群の率)を表1に示す。いずれもアルカリ土類金属はバリウムとストロンチウムとカルシウムからなり、その原子比は0.5:0.4:0.1である。これにアルカリ土類金属炭酸塩に対して3重量%の酸化スカンジウムの粒子を加え、この混合粉末100gに対し、分散剤を $3\sim5$ g、酢酸ブチル溶媒の5% ニトロセルロース溶液を3.3g、テレビネオールを $40\sim60$ gを加え、混合しながら粘度を、主に分散剤とテレビネオールの添加量で調整して、ほぼ4000cPにし、印刷用ベーストとする。

金属基体は、主成分がニッケルでシリコンを0.08重量%、マグネシウムを0.04重量%を含み、直径r1が1.6mm、厚さが80 μ mである。印刷用のスクリーンのメッシュは250番、マスクの開口径r2は14mmである。印刷後、110で大気中で30分乾燥させ、そのときの電子放射物質になる層の厚さは約80 μ mとなった。この後、酸化物カソードは陰極線管であるモニタ用17インチカラーブラウン管に組み込み、所定の工程の後、電子放射量、モアレ、電子ビーム径の測定を行った。その結果を表1に示す。

電子放射特性は通常の動作条件では最も過酷な条件である白表示において評価しても、差が明白でないため、この白表示をさせた状態で、フィラメント4の印加電圧を下げて電子放射物質層の温度を低下させ、そのときの電子放射量の減少から電子放射特性を評価した。フィラメントの印加電圧が定格値から減少させていくと、最初は電子放射量は変化せず、ある印加電圧に達すると急に低下する特性を持っている。表1では、

25

通常の動作条件でのフィラメントの印加電圧(定格値)に対する、電子放射量の70%になるフィラメントの印加電圧の比率Pを電子放射量の評価値としている(値が小さい程良い)。この比率Pは、その酸化物カソードの電子放射量の余裕を表すことになり、例えば、これから寿命特性の推定が可能で、また、電子放射特性を反映している。モアレは、従来例のカソードを搭載した同様なモニタ用17インチブラウン管と同じ表示をして目視で比較し、非常に良い場合◎、良い場合○、同程度の場合△として表1に示した。また、ビーム径については、点を表示させ、その位置を偏向ヨークに流す電流でわずかにずらしながら輝度分布を測定し、電子ビーム分布を得た。この電子ビームの分布の半値幅を上記の従来例のカソードを搭載したブラウン管と比較し、その比率を電子ビーム径として表1に示した。なお、この値は小さい程良好であることを示す。

上記表1の、特に、実施例1~5、比較例1~4から、炭酸塩の第1 群の粒子比率が50%から95%の範囲であれば、電子放射量が従来例 並で、モアレ、電子ビーム径とも改良されていることがわかる。第2の 粒子群との混合比率との関係で比較すると、電子放射しやすい第1群の 粒子比率が小さいと電子放射量が少なくなり(値が大きくなる)、大き いと、電子放射物質層の空隙が少なく場合があるため、やや電子放射量 が小さくなるとともにばらつきが大きくなる。

また、実施例 $6 \sim 8$ あるいは実施例 $9 \sim 1$ 1、比較例 5 から第 2 群の粒子の直径 D が小さいと電子放射物質層の空隙が少なくなって電子放射量が少なくなり、第 1 群の粒子の直径 D の 1 5 倍以上になっている必要があることがわかる。また、実施例 $6 \sim 8$ 、比較例 6 から第 2 群の粒子の長さ L が、第 1 群の粒子の長さ L に近づくと電子放射物質層の空隙が少なくなって電子放射量が少なくなり、第 1 群の粒子の長さ L の 6 0 %

以下になっている必要があることがわかる。なお、第2群の粒子の直径 Dが小さい場合と長さLが大きい場合、電子放射物質層の空隙が少なく なっている様子、第1群の粒子の比率が大きい場合、電子放射物質層の 空隙が少ない重なりになることを、走査型電子顕微鏡で確認した。

5

表1

	番号	第1群の	第1群		第2群		電子放射	モアレ	電子
		粒子比率	L	D	L	D	量:裕度		ヒーム径
		(%)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(%)		(%)
10 15	実施例1	95	5	0.7	2.0	1.9	68±4	0	75
	実施例2	90	5	0.7	2.0	1.9	67±4	0	80
	実施例3	75	5	0.7	2.0	1.9	66±3	0	80
	実施例4	65	5	0.7	2.0	1.9	67±3	0	85
	実施例5	50	5	0.7	2.0	1.9	69±3	0	85
	実施例6	95	5	0.7	2.0	1.05	70±4	0	75
	実施例7	75	5	0.7	3.0	1.05	68±3	0	80
	実施例8	50	5	0.7	3.0	1.05	71±3	0	80
	実施例9	95	5	0.7	1.2	1.1	69±5	0	75
	実施例10	75	5	0.7	1.2	1.1	67±3	0	80
	実施例11	50	5	0.7	1.2	1.1	69±3	0	80
	実施例12	75	8	0.9	3.8	3.2	67±3	0	80
	実施例13	75	5	1.2	7.5	7.0	67±4	0	85
	比較例1	100	5	0.7		-	79±6	0	75
	比較例2	97	5	0.7	2.0	1.9	70±7	©	80
	比較例3	30	5	0.7	2.0	1.9	77±5	0	80
	比較例4	0	 	 	2.0	1.9	84±4	-	-
	比較例5	75	5	0.7	2.0	0.8	76±5	0	80
	比較例6	75	5	0.7	3.8	3.2	72±6	0	80
	比較例7	75	4	1.2	8.5	8.2	67±5	0	90
	従来例	100	5	0.7		_	66±3	Δ	100

20

25

さらに、実施例12~13、比較例7から第2群の粒子の直径Dが大 きくなると電子放射の少ない第2群の粒子のあとができ、電子放射分布 にむらができてきて、モアレがでやすく、また、電子ビーム径も太くな り、第2群の粒子径は7μm以下である必要があることがわかる。第2 群の粒子と電子ビームのむらとの関係は、カソード表面での電子ビーム

の分布と、表面の走査型電子顕微鏡による第2群の粒子の分布が一致していることで確かめられた。ただ、第2群の粒子径が7μmを越えていてもモアレ、電子ビーム径とも従来例よりは良く、本願発明の効果が確認できた。

5 実施例14~24. 比較例8~12.

本実施例は実施例2で説明したものをより具体的に示したものである。 電子放射物質となるアルカリ土類金属炭酸塩は、アルカリ土類金属がバ リウムとストロンチウムとカルシウムからなり、その原子比は0.5: 0.4:0.1であり、平均長さLが 5μ m、平均直径Dが 0.7μ m の針状粒子である。これにアルカリ土類金属炭酸塩に対して3重量%の 10 酸化スカンジウム粉末を加え、さらに空孔材粒子として、球状で表2に 示す平均直径Dのアクリル系樹脂粉末であるポリメチルメタアクリレイ トをアルカリ土類金属炭酸塩に対して表2に示す体積比率で混合した。 実施例24のみ、空孔材粒子がほぼ円柱状で、平均直径Dが3μm、平 15 - 均長さLが15μmである。この混合粉末100gに対して、分散剤を 3~5g、酢酸プチル溶媒の5%ニトロセルロース溶液を3.0g、テ レビネオールを40~60gを加え、混合しながら粘度を、主に分散剤 とテレビネオールの添加量で調整して、ほぼ5000cPにし、印刷用 ペーストとする。

20 比較例12のみ、印刷せず、スプレー法により、電子放射物質層を形成した。ペーストはスプレー法に適した、上記のものとは異なるものであった。

金属基体、印刷用のスクリーン、マスクは実施例1と同様であった。 印刷後、110℃大気中で30分乾燥させ、そのときの電子放射物質に なる層の厚さは約80μmとなった。なお、上記のペースト化工程から 乾燥工程まで空孔材粒子はそのままの粒子状態を保っていた。ここまで の工程で問題のない酸化物カソードは陰極線管であるモニタ用17インチカラーブラウン管に組み込み、拡散ポンプで真空に引きながら、まず炉で全体を380℃まで上げた後、電磁誘導でカソード近傍(電子銃部分)を加熱し、カソードの温度を約500℃に30分保つ。この工程で空孔材粒子はほぼ完全に蒸発する。その後、フィラメントに通電して、カソードのみ温度を上げ、最高温度が約1000℃になる所定の温度パターンでアルカリ土類金属の炭酸塩を酸化物に分解して電子放射物質層を完成させる。この他の所定の工程の後、電子放射特量、モアレ、電子ビーム径の測定を行った。その結果を表2に示す。

表2

10

モアレ 電子 番号 空孔材の「空孔材寸法」 電子放射 比率 直径 量:裕度 ピーム径 (体積%) $D(\mu m)$ (%) (%) 75 5 5(球状) 実施例14 68±4 0 5(球状) 80 実施例15 10 66±3 0 80 実施例16 20 5(球状) 65±4 0 5(球状) 65±5 0 85 実施例17 30 75 実施例18 5 1(球状) 70±4 0 実施例19 20 1(球状) 68±3 0 80 1(球状) 実施例20 30 69±4 0 80 20(球状) 0 80 実施例21 5 69±4 実施例22 20 20(球状) 66±3 0 85 20(球状) 67±5 0 90 実施例23 30 円 実施例24 3×15 66±3 0 80 20 柱) 5(球状) 0 75 比較例8 3 74 ± 5 比較例9 40 5(球状) 70±7 80 比較例10 0.5(球状) 75±5 80 20 25(球状) 67±4 **△~**0 比較例11 20 95 比較例12 10 2(球状) 68±7 Δ 105

25

15

20

(1)実施例24は、円柱状の空孔材を用いた。

(2)比較例12は、スプレー法にて作成。

15

上記表2の、特に、実施例14~17、比較例8~9から、空孔材粒子の比率が炭酸塩に対して5体積%から30体積%の範囲であれば、電子放射量が従来例並で、モアレ、電子ビーム径とも改良されていることがわかる。空孔材粒子の比率がこれより小さいと電子放射量が少なくなり、空孔材粒子の比率が大きいと電子放射量がやや少なくなるとともに、ばらつきが大きくなる。

また、実施例24は円柱状の空孔材粒子を用いた例であるが、平均の 直径Dが同程度の球状の空孔材粒子を用いた場合とほとんど同じ特性を 示しており、空孔材粒子は球状でなくても同様な効果を持つことがわか る。

20 比較例12から、ベーストに空孔材粒子を含み、かつ、スプレー法を 用いた場合、電子放射特性にばらつきが大きいことがわかる。また、寿 命試験を行った結果、カットオフ電圧が大きく変動する場合があった。 これらは、空孔材粒子とスプレー法を組み合わせると、電子放射物質層 の構造が不安定であることによる。

25 実施例25~34.

本実施例は実施例3で説明したものをより具体的に示したものである。

15

電子放射物質となるアルカリ土類金属炭酸塩の粒子として、2つ群の粒 子を用い、第1群は平均の長さ5μm、平均の直径0.7μmの針状の 粒子で、第2群の粒子の寸法と、2群の粒子の混合比を表3に示す。い ずれもアルカリ土類金属はバリウムとストロンチウムとカルシウムから なり、その原子比は0.5:0.4:0.1である。これにアルカリ土 類金属炭酸塩に対して3%の酸化スカンジウムの粒子を加え、さらに、 空孔材粒子として、球状で表3に示す平均直径Dのアクリル系樹脂粉末 であるポリメチルメタアクリレイトをアルカリ土類金属炭酸塩に対して 表3に示す体積比率で混合した。実施例35については酸化スカンジウ ムは加えなかった。この混合粉末100gに対して、分散剤を3~5g、 酢酸プチル溶媒の5%ニトロセルロース溶液を3.5g、テレビネオー ルを40~60gを加え、混合しながら粘度を、主に分散剤とテレビネ オールの添加量で調整して、ほぼ5500cPにし、印刷用ペーストと する。金属基体、印刷用のスクリーン、マスクは実施例1~24と同様 であり、その後の工程は実施例14~24と同等であった。完成したモ ニタ用17インチカラーブラウン管について電子放射特量、モアレ、電

表3

	番号	第1群の	第2群		空孔材の		Sc	電子放射	モアレ	電子
		粒子比率	L D		比率 D		量	量:裕度		ピーム径
		(%)	(µ m)	(μm)	(%)	(µm)	(%)	(%)		(%)
20	実施例25	95	2.0	1.9	20	5	3	65±3	0	75
	実施例26	75	2.0	1.9	20	5	3	62±2	0	80
	実施例27	50	2.0	1.9	20	5	3	65±2	0	80
	実施例28	75	3.0	1.05	20	5	3	64±2	0	80
	実施例29	75	1.2	1.1	20	5	3	63±2	0	80
	実施例30	95	2.0	1.9	5	5	3	65±3	0	80
	実施例31	75	2.0	1.9	10	5	3	64±2	0	80
	実施例32	50	2.0	1.9	30	5	3	66±3	0	80
	実施例33	75	8	1.9	20	1	3	64±2	0	80
25	実施例34	75	5	1.9	20	20	3	64±3	0	85
	実施例35	75	2.0	1.9	20	5	0	63±2	· ©	80

15

20

25

子ピーム径の測定を行った。その結果を表3に示す。

上記表3から、空孔材粒子と第2群の粒子によって、第1群の粒子相互間の重なりがさらに減少したため、電子放射量が表1に示す従来例と同程度あるいはそれ以上の電子放射量が得られ、さらに、空孔材粒子あるいは第2の粒子群のいずれかを用いていない実施例1~24に比較して、全般的に電子放射量が若干増加するとともに、特にばらつきが小さくなっていることがわかる。また、酸化スカンジウムを含まない実施例35についても、ほとんど同様な効果があることがわかる。なお、酸化スカンジウムを含むと、寿命特性は向上することが別途確認されている。実施例36~37.

本実施例は実施例4で説明したものをより具体的に示したものである。 電子放射物質となるアルカリ土類金属炭酸塩の粒子として、2つ群の粒 子を用い、第1群は平均の長さ5μm、平均の直径0.7μmの針状の 粒子で、第2群は実施例36、37とも平均の直径Dが約2μmのほぼ 球状の粒子とし、アルカリ土類金属炭酸塩中の第1群の粒子の比率をア ルカリ土類金属の原子数比で75%とした。2群ともアルカリ土類金属 はバリウムとストロンチウムとカルシウムからなり、第1群の粒子の原 子比は0.5:0.4:0.1で、第2群の原子比は、実施例36では 0.3:0.6:0.1、実施例37では0.15:0.75:0.1 である。これにアルカリ土類金属炭酸塩に対して3%の酸化スカンジウ ムの粒子を加え、さらに、空孔材粒子として、球状で平均直径 5 μmの アクリル系樹脂粉末であるポリメチルメタアクリレイトをアルカリ土類 金属炭酸塩に対して20体積%の比率で混合した。以上の仕様は、第2 の粒子群の組成比以外は実施例26と同様であり、これ以外の仕様・工 程も実施例26と同様である。このモニタ用17インチカラーブラウン 管の完成後、まず、電子放射量、モアレ、電子ビーム径の測定を行った。

その結果を表4に示す。

表4

番号	第1群の	第	2群	電子放射	モアレ	電子
	粒子比率	L	D .	量:裕度		ピーム径
	(%)	(µm)	(μm)	(%)		(%)
実施例36	30	0	_	63±3	0	80
実施例37	15	0		65±2	0	85
参考					0	
(実施例27)	50	0	<u></u>	62±2	0	80
実施例38	50	0.4	Ф1.3	61±2	0	80
実施例39	50	0.9	Ф1.3	62±2	0	80
実施例40	50	0.9	Ф0.3×7	61±2	0	80
実施例41	50	0.4(Mo)	Ф1.3	62±2	0	80

10

15

5

上記表4から、実施例26の方が電子放射量がやや良いが、いずれも 従来例(表1)と比較すると電子放射量が同程度でモアレ、電子ビーム 径とも良いことがわかる。この実施例26、36、37の寿命試験を行った。このときのカットオフ電圧の変動を第10図に示す。図中、実施 例26、36、37をそれぞれ、A、B、Cで示す。この図から第2群の 粒子のバリウムの比率を30%以下にするとカットオフ電圧の変動を小さくできることがわかる。この寿命試験後、走査型電子顕微鏡で表面を 観察したが、実施例36と37は実施例26に比較し焼結が進んでいないことが確認された。

 また、オージェ分析装置に実施例37と同じ仕様のカソードをいれ、 真空中で加熱してアルカリ土類金属炭酸塩から酸化物に分解させた後、 約750℃で動作させながら、第2群の粒子表面の組成変化を調べた。 その結果、1時間程度で第1群の粒子に近い比率までバリウムが増加し ていることがわかった。このことからもともと、第2群の粒子は電子放 射量が少ないことと、この第1群の粒子からの拡散による表面バリウム の増加が、実施例36、37の電子放射量が実施例26とあまり変わら WO 99/59178

10

15

25

ない理由であると推測される。なお、オージェ分析装置内のカソードを さらに約100時間動作させた後、アルゴンイオンで表面をエッチング しながら組成を調べたところ、内部はあまりバリウムが増加していない ことがわかった。従って、表面を除いたバリウムの少ない部分で焼結に よる変形を抑えていると考えられる。

実施例38~41.

本実施例は実施例 5 で説明したものをより具体的に示したものである。 金属基体 1 は、主成分がニッケルでシリコンが 0.08 重量%、マグネシウムが 0.04 重量%を含み、直径 r 1 が 1.6 mm、厚さが 8 0 μ mのものを用い、実施例 3 8 は、この表面の中央部直径 1.3 mmの範囲に厚さ 0.4 μ mのタングステン膜をつけた。実施例 3 9 は、金属基体表面の中央部直径 1.3 mmの範囲に厚さ 0.9 μ mのタングステン膜をつけた。実施例 4 0 は、金属基体表面に厚さ 0.9 μ mのタングステン膜をつけた。実施例 4 0 は、金属基体表面に厚さ 0.9 μ mのタングステン膜をつけた。実施例 4 1 は、金属基体表面の中央部直径 1.3 mmの範囲に厚さ 0.4 mmのモリブデン膜をつけた。いずれも膜は電子ビーム蒸着によって形成した。これら実施例 3 8 ~4 1 は、いずれも印刷用ペースト、この後の製造方法は従来例 2 6 と同様である。

20 この陰極線管の電子放射特性、モアレ、電子ビーム径は上記表4に示すように実施例26と同等で有意差はなかった。

一方、金属基体にタングステン蒸着していない実施例26などの本発明の実施例においては、そのままでは、寿命試験中に数%の割合でカットオフ電圧が急激に変動し、しかも電子放射量も減少する場合があった。この現象を起こしたカソードの表面を観察したところ、電子放射物質層が金属基体から離れて、浮いていたり、さらには剥離が生じていること

10

15

がわかった。このため、印刷し、乾燥した後、全数を一定風量の空気を吹きかける被着性テストを行い、電子放射物質層になる層が剥離しないもののみ用いるようにした。このため、上記のような寿命試験中に電子放射物質層が浮いてカットオフ電圧が急激に変動するものはなくなったが、被着性テストを行わなければならないこと、乾燥工程後に10%程度の不良がでることなどの問題があった。これに対して、この実施例38は被着性テストで剥離を生ずるものはほとんどなかった。このため、ロットごとの抜き取り検査のみでも良く、また、さらに条件を最適化すれば被着性テストそのものを抜くことができると考えられ、さらに不良率も減少する。

この実施例で被着性が向上した理由は、金属基体表面が、タングステンまたはモリブデンとニッケルの相互拡散により、凹凸ができ、そこに印刷した電子放射物質が入り込み、被着性が良くなることが考えられるが、実際、このカソードを樹脂に埋め込んで断面を削りだし、走査型電子顕微鏡で観察したところ、金属基体の凹凸、およびそこに入り込んだ電子放射物質が観測され、その効果が裏付けられた。

本発明の酸化物カソードを備えた陰極線管は、ニッケルを主成分とす

る金属基体上に、アルカリ土類金属酸化物を含んだ電子放射物質層を備え、前記アルカリ土類金属酸化物は形状が針状である第1群の粒子と、20 該第1群の粒子と異なり塊状形状を有する第2群の粒子との混合物から構成され、前記第2群の粒子の平均長さは、第1群の粒子の平均長さの60%以下であり、かつ第2群の粒子の平均直径は第1群の粒子の平均直径の15倍以上であって、さらに前記電子放射物質層を構成するアルカリ土類金属酸化物中の第1群の粒子の比率がアルカリ土類金属酸化物の原子数比で50%から95%である構成を有するので、アルカリ土類金属酸化物の結晶粒がランダムに重なり合うようになって電子放射物質

層に空隙ができるため、十分な電子放射量を得ることができる。

カソードの電子放射物質層になる層を印刷によって形成したため、表面の大きな凹凸がなくなったため、電子放射分布が均一になって、モアレの発生を抑制し、また、電子ビームの径が小さい解像度の高い陰極線管となる。

また、第2群の粒子が、平均直径が7μm以下の球形状の粒子であるので、電子放射の少ない第2群の粒子のあとが電子ビーム分布に現れないようになるため、モアレの発生を抑制し、電子ビーム径を小さくすることができる。

10 また、第2群の粒子は、少なくともバリウムとストロンチウムの炭酸塩からなり、該第2群の粒子の総バリウム量は、第2群の粒子の総アルカリ土類金属量に対して、原子比が30%以下であるので、製造工程を経ても変形が減るため、カットオフ電圧の変化を少なくできる。

また、金属基体の電子放射物質層が形成される面の形状がr1(mm) 15 の直径を有する略円形であって、前記電子放射物質層の平面形状がr2 (mm)の直径を有する略円形であって、

$r2 \le r1 - 0.1$

を満足するので、電子放射物質全体の形状を制御でき、厚さを一定にでき、特性のバラッキを小さくできる。

20 さらに、金属基体と電子放射物質層との間に、タングステンまたはモリブデンを主成分とする層を備えたので、電子放射物質層と金属基体との被着性が良くなるため、カットオフ電圧の変動が小さくなって、寿命特性が良くなる。

本発明の第1の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法は、酸化 25 物カソードの構体をなすニッケルを主成分とする金属基体上に、電子放 射物質となるアルカリ土類金属の炭酸塩の粒子を含む印刷用ベーストを、

15

20

25

印刷により被着させる工程、前記工程で被着された印刷用ペーストを前 記金属基体上に固定させる乾燥工程、および酸化物カソードを陰極線管 に組み込んだ後、前記アルカリ土類金属の炭酸塩を電子放射物質である 酸化物にするための真空に引きながら加熱する工程を含み、かつ、前記 印刷用ペースト中のアルカリ土類金属の炭酸塩として、形状が針状であ る第1群の粒子と、該第1群の粒子と異なり塊状形状を有する第2群の 粒子との混合物を含むものを用い、該第2群の粒子の平均長さは、第1 群の粒子の平均長さの60%以下であり、かつ、第2群の粒子の平均直 径は第1群の粒子の平均直径の15倍以上であって、さらに前記電子放 射物質層を構成するアルカリ土類金属酸化物中の第1群の粒子の比率が アルカリ土類金属酸化物の原子数比で50%から95%であることを特 徴とするので、表面の大きな凹凸がなくなったため、電子放射分布が均 一になって、モアレの発生が抑制され、また、電子ビームの径が小さい 解像度の高い陰極線管となる。さらにアルカリ土類金属酸化物の結晶粒 がランダムに重なり合うようになって電子放射物質層に空隙ができるた め、十分な電子放射量を得ることができる。

本発明の第2の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法は、酸化物カソードの構体をなすニッケルを主成分とする金属基体上に、電子放射物質となるアルカリ土類金属の炭酸塩の粒子と、平均の直径が1μmから20μmの空孔材粒子とを含む印刷用ペーストを、印刷により被着させる工程、前記工程で被着された印刷用ペーストを前記金属基体上に固定させる乾燥工程、および酸化物カソードを陰極線管に組み込んだ後、前記アルカリ土類金属の炭酸塩を電子放射物質である酸化物にするために真空に引きながら加熱し、該加熱時に前記空孔材粒子を除去する工程を備えたので、電子放射物質層中の空孔材粒子が蒸発したあとが空隙になるため、十分な電子放射量を得ることができる。

15

また、空孔材粒子のアルカリ土類金属の炭酸塩に対する体積比を5% 乃至30%としたので、十分な電子放射量を得ることができるとともに、 そのばらつきを抑えることができる。

また、空孔材粒子をアクリル系樹脂粉末としたので、確実に乾燥工程が終了するまでその形を保ち、かつ、600℃になるまでに完全に蒸発させることができるため、電子放射物質層に有効な空隙を形成することができる。

さらに、印刷用ペースト中のアルカリ土類金属の炭酸塩として、形状が針状である第1群の粒子と、該第1群の粒子と異なり塊状形状を有する第2群の粒子との混合物を含むものを用い、該第2群の粒子の平均長さは、第1群の粒子の平均長さの60%以下であり、かつ、第2群の粒子の平均直径は第1群の粒子の平均直径の15倍以上であって、さらに電子放射物質層を構成するアルカリ土類金属酸化物中の第1群の粒子の比率がアルカリ土類金属酸化物の原子数比で50%から95%であることを規定したので、電子放射物質層中の空孔材粒子が蒸発したあとが空隙になり、アルカリ土類金属酸化物の結晶粒がランダムに重なり合うようになって空隙を形成するとともに、空隙を支えるようになるために、さらに十分な電子放射量を得、また電子放射量のばらつきを減らすことができる。

本発明の第1および第2の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法は、印刷方法としてスクリーン印刷を用い、印刷用ペーストが、ニトロセルロース溶液とエチルセルロース溶液の少なくとも一方と、テレビネオールと、分散剤とを含み、かつ、その粘度が2000cP~10000cPであり、さらに、印刷用ペースト塗布時に用いるメッシュとして120番~500番のものを用い、乾燥工程後の印刷用ペーストの被着厚さを、40μm~150μmとなるように塗布したので、均一な厚

15

さの印刷を不良率が小さい条件で行うことができる。

また、金属基体の電子放射物質層が形成される面の形状がr1(mm)の直径を有する略円形であって、スクリーン印刷のマスクの開口部の形状がr2(mm)の直径を有する略円形であって、

 $r2 \le r1 - 0.1$

を満足することを規定したので、一定厚さの印刷ができる。

また、金属基体の電子放射物質層を形成する面を凹状とすることによって、印刷ペーストの粘度を小さくしても電子を放射する面を平坦にすることができるため、印刷時の不良を軽減することができ、かつ、カソードと第1グリッドの電子通過孔との位置合わせを簡単に行うことができる。

また、乾燥工程後の印刷ペーストの外形状、あるいは、電子放射物質 層の外形状を電子を取り出す方向に向かって少なくとも電子を取り出す 部分を凸状にすることによって、簡単に電子ビームの径を小さくするこ とができる。

また、さらに電子放射物質層を形成する面を凸状とすることによって、 電子ビームの径を精度良く、さらに小さくすることができる。

産業上の利用可能性

20 この発明による陰極線管は、テレビジョン受信装置等のディスプレイ 用ブラウン管や各種の撮像管、送信管、放電管等への適用が可能である。

請求の範囲

- 1.ニッケルを主成分とする金属基体上に、アルカリ土類金属酸化物を含んだ電子放射物質層を備え、前記アルカリ土類金属酸化物は形状が針 状である第1群の粒子と、該第1群の粒子と異なり塊状形状を有する第2群の粒子との混合物から構成され、前記第2群の粒子の平均長さは、第1群の粒子の平均長さの60%以下であり、かつ第2群の粒子の平均直径は第1群の粒子の平均直径の15倍以上であって、さらに前記電子放射物質層を構成するアルカリ土類金属酸化物中の第1群の粒子の比率がアルカリ土類金属酸化物の原子数比で50%から95%であることを特徴とする酸化物カソードを備えた陰極線管。
 - 2. 第2群の粒子は、平均直径が7μm以下の球形状の粒子であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管。
- 15 3. 第2群の粒子は、少なくともバリウムとストロンチウムの酸化物からなり、該第2群の粒子の総バリウム量は、第2群の粒子の総アルカリ土類金属量に対して、原子比が30%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管。
- 4. 金属基体の電子放射物質層が形成される面の形状が r 1 (mm) の 直径を有する略円形であって、前記電子放射物質層の平面形状が r 2 (mm) の直径を有する略円形であって、

$r2 \le r1 - 0.1$

を満足することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化物カソード を備えた陰極線管。

25 5. 金属基体と電子放射物質層との間に、タングステンまたはモリブデンを主成分とする層をさらに備えたことを特徴とする請求の範囲第1項

に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管。

- 6. 金属基体の電子放射物質層が形成される面の断面形状を凹状とした ことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化物カソードを備えた陰 極線管。
- 5 7. 金属基体の電子放射物質層が形成される面の断面形状を凸状とした ことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化物カソードを備えた陰 極線管。
 - 8.酸化物カソードの構体をなすニッケルを主成分とする金属基体上に、電子放射物質となるアルカリ土類金属の炭酸塩の粒子を含む印刷用ペー
- 10 ストを、印刷により被着させる工程、前記工程で被着された印刷用ペーストを前記金属基体上に固定させる乾燥工程、および酸化物カソードを 陰極線管に組み込んだ後、前記アルカリ土類金属の炭酸塩を電子放射物 質である酸化物にするための真空に引きながら加熱する工程を含み、かつ、前記印刷用ペースト中のアルカリ土類金属の炭酸塩として、形状が
- 15 針状である第1群の粒子と、該第1群の粒子と異なり塊状形状を有する 第2群の粒子との混合物を含むものを用い、該第2群の粒子の平均長さ は、第1群の粒子の平均長さの60%以下であり、かつ、第2群の粒子 の平均直径は第1群の粒子の平均直径の15倍以上であって、さらに前 記電子放射物質層を構成するアルカリ土類金属酸化物中の第1群の粒子
- 20 の比率がアルカリ土類金属酸化物の原子数比で50%から95%であることを特徴とする酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法。
 - 9.酸化物カソードの構体をなすニッケルを主成分とする金属基体上に、電子放射物質となるアルカリ土類金属の炭酸塩の粒子と、平均の直径が1μmから20μmの空孔材粒子とを含む印刷用ペーストを、印刷により被着させる工程、前記工程で被着された印刷用ペーストを前記全層基
- 25 り被着させる工程、前記工程で被着された印刷用ペーストを前記金属基体上に固定させる乾燥工程、および酸化物カソードを陰極線管に組み込

んだ後、前記アルカリ土類金属の炭酸塩を電子放射物質である酸化物に するために真空に引きながら加熱し、該加熱時に前記空孔材粒子を除去 する工程を備えたことを特徴とする酸化物カソードを備えた陰極線管の 製造方法。

- 5 10.空孔材粒子のアルカリ土類金属の炭酸塩に対する体積比を5%乃至30%としたことを特徴とする請求の範囲第9項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法。
 - 11. 空孔材粒子をアクリル系樹脂粉末としたことを特徴とする請求の範囲第10項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法。
- 10 12. 印刷用ペースト中のアルカリ土類金属の炭酸塩として、形状が針状である第1群の粒子と、該第1群の粒子と異なり塊状形状を有する第2群の粒子との混合物を含むものを用い、該第2群の粒子の平均長さは、第1群の粒子の平均長さの60%以下であり、かつ、第2群の粒子の平均直径は第1群の粒子の平均直径の15倍以上であって、さらに電子放射物質層を構成するアルカリ土類金属酸化物中の第1群の粒子の比率がアルカリ土類金属酸化物の原子数比で50%から95%であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法。
- 13.印刷用ペーストを印刷により被着させる工程を、スクリーン印刷 により行うことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の酸化物カソード を備えた陰極線管の製造方法。
 - 14. 印刷用ペーストは、ニトロセルロース溶液とエチルセルロース溶液の少なくとも一方と、テレビネオールと、分散剤とを含み、かつ、その粘度が2000cP~10000cPであり、さらに、印刷用ペースト塗布時に用いるメッシュとして120番~500番のものを用い、乾燥工程後の印刷用ペーストの被着厚さを、40 μ m~150 μ mとなる

ように塗布したことを特徴とする請求の範囲第13項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法。

15. 金属基体の電子放射物質層が形成される面の形状がr1(mm)の直径を有する略円形であって、スクリーン印刷のマスクの開口部の形状が、r2(mm)の直径を有する略円形であって、

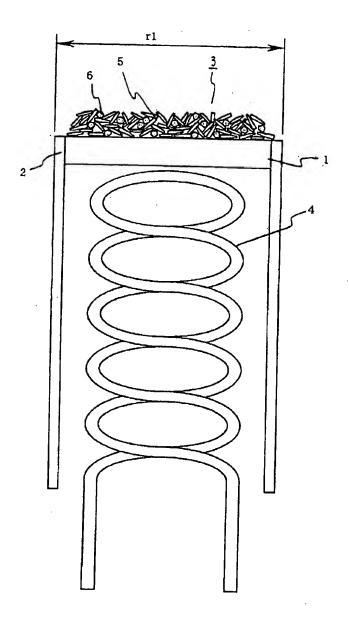
$r2 \le r1 - 0.1$

を満足することを特徴とする請求の範囲第13項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法。

- 16.金属基体の電子放射物質層を形成する面を凹状としたことを特徴 10 とする請求の範囲第8項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法。
 - 17. 乾燥工程後の印刷ペーストの外形状、あるいは、電子放射物質層の外形状を電子を取り出す方向に向かって少なくとも電子を取り出す部分を凸状にしたことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法。
 - 18.上記金属基体の電子放射物質層を形成する面を凸状としたことを特徴とする請求の範囲第17項に記載の酸化物カソードを備えた陰極線管の製造方法。

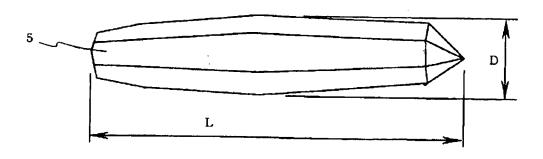
1/14

第1図

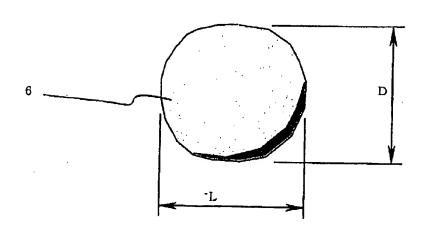


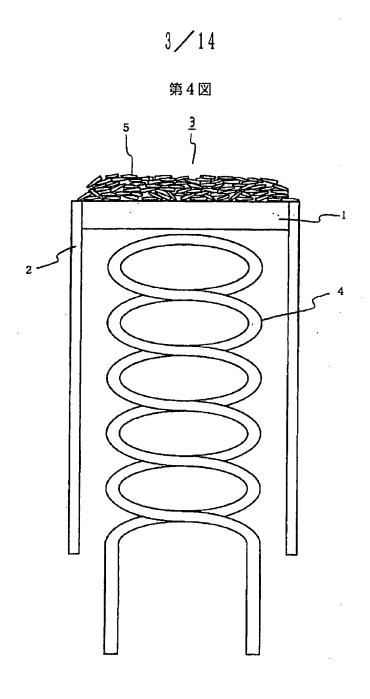
2/14

第2図



第3図

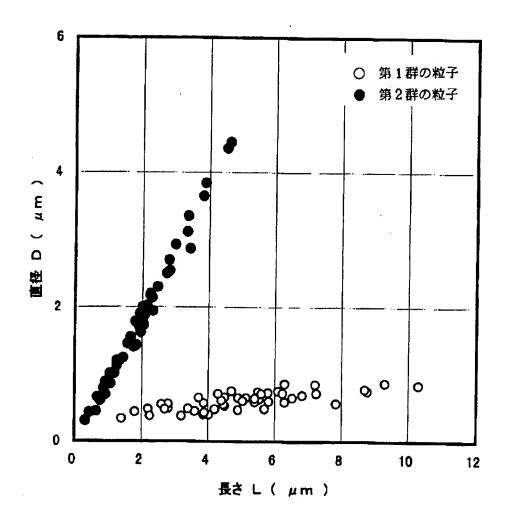




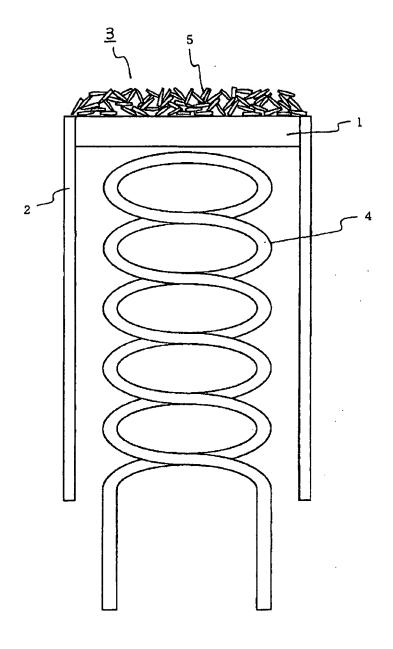
WO 99/59178

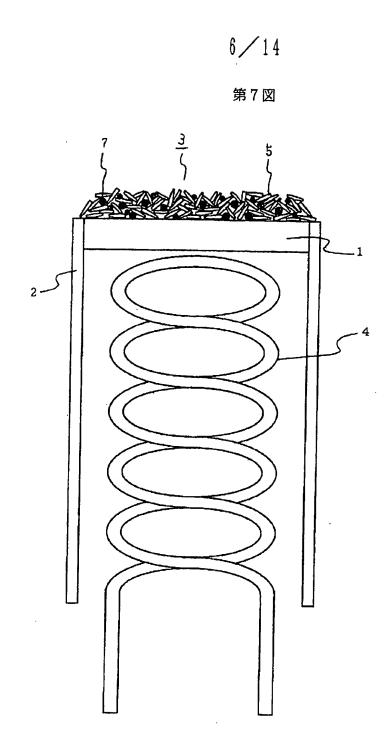


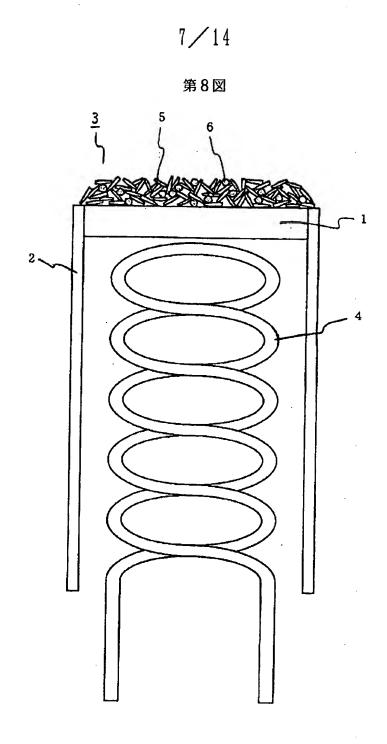
第5図





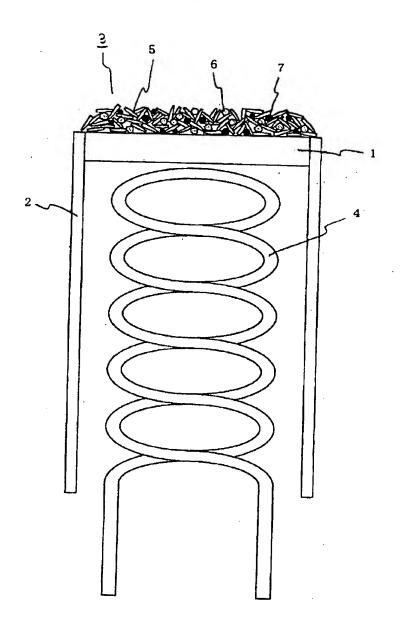






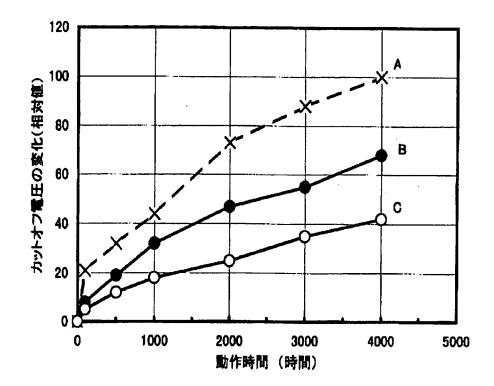


第9図



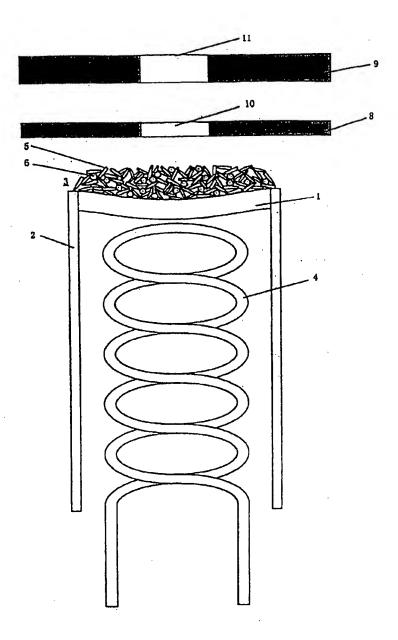
9/14

第10図



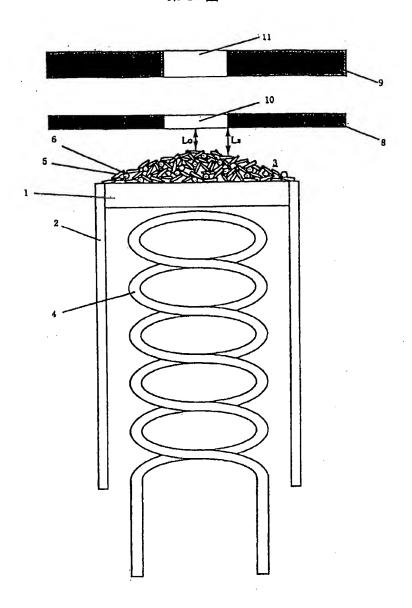


第11図



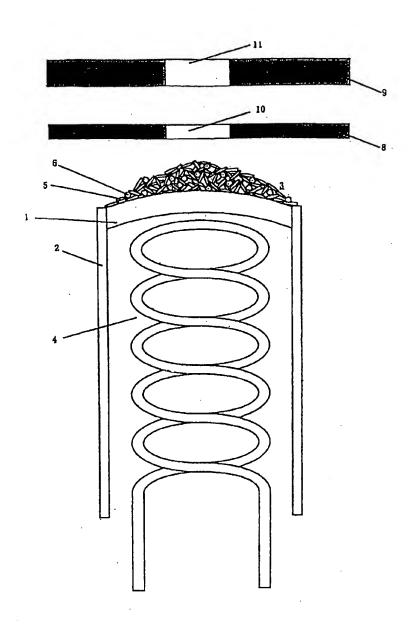


第 12 図



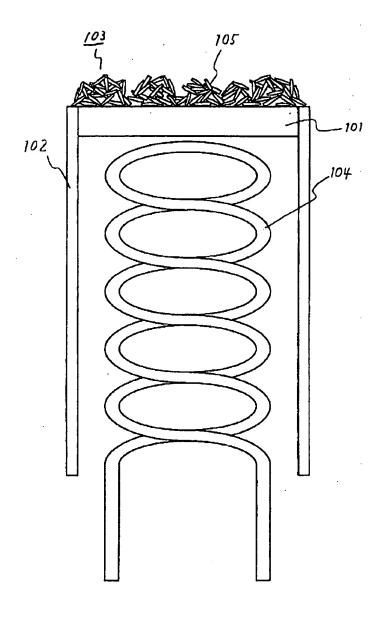
12/14

第13図



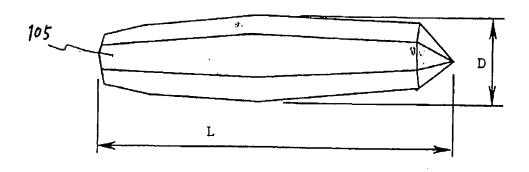


第14図



14/14

第15図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02461

	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C1 6 H01J1/28, 9/04, 29/04		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both na	ational classification and IPC	
	S SEARCHED		
Minimum d Int.	ocumentation searched (classification system followed C1 ⁶ H01J1/14, 1/15, 1/16, 1/2	by classification symbols) 8, 9/04, 29/04	
Jitsu Kokai	i Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 J	Toroku Jitsuyo Shinan Koho Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1994-1999 1996-1999
	lata base consulted during the international search (nam	ne of data base and, where practicable, se	earch terms used)
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		<u>-</u>
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-77914, A (Matsushita E 22 March, 1996 (22. 03. 96), Full text; Figs. 8 to 10 (E		1-7, 8, 12, 13-18
Y	JP, 55-60648, U (Hitachi,Ltc 24 April, 1980 (24. 04. 80), Full text (Family: none)	i.),	1-7, 8, 12, 13-18
Y	JP, 54-129867, A (Hitachi,Lt 8 October, 1979 (08. 10. 79) Full text; all drawings (Fa	,	4, 15
Y	JP, 3-257735, A (Mitsubishi 18 November, 1991 (18. 11. 9 Full text; Fig. 1 & EP, 445956, A & CA, 2037 & US, 5118984, A & DE, 691 & KR, 9311964, B1	1), 675, A	5
× Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" docume consider "E" earlier of "L" docume cited to special docume means docume the prior	categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance document but published on or after the international filing date ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other ent published prior to the international filing date but later than writy date claimed actual completion of the international search	"T" later document published after the interdate and not in conflict with the applicate the principle or theory underlying the indocument of particular relevance; the classifier of considered novel or cannot be considered when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the classifiered to involve an inventive step combined with one or more other such the being obvious to a person skilled in the document member of the same patent far and the particular relevances."	tion but cited to understand evention aimed invention cannot be ad to involve an inventive step aimed invention cannot be when the document is documents, such combination art
13 A	ugust, 1999 (13. 08. 99)	24 August, 1999 (2	4. 08. 99)
Name and m Japa	nailing address of the ISA/ nese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile N	о.	Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02461

		PCT/JP	99/02461
C (Continua	ntion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant p	assages	Relevant to claim No
Y	<pre>JP, 5-205610, A (Hitachi,Ltd.), 13 August, 1993 (13. 08. 93), Full text; Fig. 3 (Family: none)</pre>		6, 16
Y	JP, 58-85243, A (Hitachi,Ltd.), 21 May, 1983 (21. 05. 83), Full text; Fig. 2 (Family: none)	·	7, 17, 18
Y	JP, 53-85148, A (Hitachi,Ltd.), 27 July, 1978 (27. 07. 78), Full text ; all drawings (Family: none)		8, 9-12, 13-1
Y	JP, 4-174937, A (Toshiba Corp.), 23 June, 1992 (23. 06. 92), Full text (Family: none)		14
A	JP, 5-234502, A (Matsushita Electric Works 10 September, 1993 (10. 09. 93), Full text; Fig. 1 (Family: none)	,Ltd.),	1-18
	•		
	•		
		,	
		•	
		1	
			l

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl H01 J1/28, 9/04, 29/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl H01 J1/14, 1/15, 1/16, 1/28, 9/04, 29/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1926~1996年

日本国公開実用新案公報 1971~1999年

日本国登録実用新案公報 1994~1999年

日本国実用新案登録公報 1996~1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連する	5と認められる文献	
引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP、8−77914、A、(松下電子工業株式会社) 22.3月.1996 (22.03.96)、 全文、第8∼10図 (ファミリーなし)	$ \begin{array}{c c} 1 \sim 7, \\ 8, 12, \\ 13 \sim 18 \end{array} $
Y	JP、55-60648、U、(株式会社日立製作所) 24.4月.1980(24.04.80)、 全文(ファミリーなし)	$ \begin{array}{c c} 1 \sim 7 \\ 8 & 1 2 \\ 1 3 \sim 1 8 \end{array} $
Y	JP、54-129867、A、(株式会社日立製作所) 8.10月.1979(08.10.79)、 全文、全図(ファミリーなし)	4、15

X C欄の続きにも文献が列挙されている。

↓ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

 国際調査を完了した日
 13.08.99
 国際調査報告の発送日
 24.08.99

 国際調査機関の名称及びあて先日本国特許庁(ISA/JP)郵便番号100-8915東京都千代田区霞が関三丁目4番3号
 特許庁審査官(権限のある職員)大森 伸一
 2G 9229

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 関連する 請求の範囲の Y JP、3-257735、A、(三菱電機株式会社) 18.11月.1991(18.11.91)、 全文、第1四 & EP, 445956, A & CA, 2037675, A & US, 5118984, A & DE, 69101797, E & KR, 9311964, B1 5 Y JP、5-205610、A、(株式会社日立製作所) 13.8月.1993(13.08.93)、 全文、第3図(ファミリーなし) 6、1 Y JP、58-85243、A、(株式会社日立製作所) 21.5月.1983(21.5.83)、 27、第2図(ファミリーなし) 7、 17、1 Y JP、53-85148、A、(株式会社日立製作所) 27、7月.1978(27.07.78)、 全文、全図(ファミリーなし) 8、 9~12 13~1 Y JP、4-174937、A、(株式会社東芝) 23.6月.1992(23.06.92)、 全文(ファミリーなし) 14	(続き). [
18.11月.1991(18.11.91)、 全文、第1図 & EP, 445956, A & CA, 2037675, A & US, 5118984, A & DE, 69101797, E & KR, 9311964, B1 Y JP、5-205610、A、(株式会社日立製作所) 13.8月.1993(13.08.93)、全文、第3図(ファミリーなし) Y JP、58-85243、A、(株式会社日立製作所) 7、21.5月.1983(21.5.83)、全文、第2図(ファミリーなし) Y JP、53-85148、A、(株式会社日立製作所) 8、27.7月.1978(27.07.78)、9~12全文、全図(ファミリーなし) Y JP、4-174937、A、(株式会社東芝) 14	月文献の
13.8月、1993 (13、08、93)、 全文、第3図 (ファミリーなし) Y JP、58-85243、A、(株式会社日立製作所) 21、5月、1983 (21、5、83)、 全文、第2図 (ファミリーなし) Y JP、53-85148、A、(株式会社日立製作所) 27、7月、1978 (27、07、78)、 全文、全図 (ファミリーなし) Y JP、4-174937、A、(株式会社東芝) 23、6月、1992 (23、06、92)、 全文 (ファミリーなし) 14	Y
21.5月.1983(21.5.83)、 17、1 全文、第2図(ファミリーなし) 17、1 Y JP、53-85148、A、(株式会社日立製作所) 27.7月.1978(27.07.78)、 全文、全図(ファミリーなし) 8、9~12 13~1 Y JP、4-174937、A、(株式会社東芝) 23.6月.1992(23.06.92)、 全文(ファミリーなし) 14	Y
27. 7月. 1978 (27. 07. 78)、 9~12 全文、全図 (ファミリーなし) 13~1 Y JP、4-174937、A、(株式会社東芝) 23. 6月. 1992 (23. 06. 92)、 14 全文 (ファミリーなし)	Y
23.6月.1992(23.06.92)、全文(ファミリーなし)	Y
Δ ID 5_994509 Δ (松下電工性学会社) 1 a.1 9	Y
A JP、5-234502、A、(松下電工株式会社) 10.9月.1993 (10.9.93)、全文、第1図 (ファミリーなし)	A

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)